

Fluoreszierende Gläser und Glaskeramiken im System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. Vu Hoang Tung

Geboren am 21.02.1971 in Hanam, Vietnam

Gutachter:

1. Doz. Dr. D. Ehrt
2. Prof. Dr. C. Rüssel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18. 07. 2007

1.	Einleitung und Zielstellung der Arbeit	5
2.	Grundlagen	7
2.1.	Allgemeine Erkenntnisse über das Schmelzen und Kristallisieren	7
2.1.1.	Glasbildung und Kristallisation	7
2.1.2.	Thermodynamik der Keimbildung und Kristallisation des Glases	7
2.1.3.	Theoretische Grundlagen der Keimbildung und des Kristallwachstums	9
2.2.	Allgemeine Eigenschaften des Systems $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	14
2.3.	Fluoreszenz von Samarium III ($4f^5$)	18
3.	Experimentelles	19
3.1.	Auswahl der Gläser und Herstellung	19
3.2.	Temperaturbehandlung	23
3.3.	Messmethoden und Geräte	24
4.	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1.	Allgemeine physikalischen Eigenschaften der untersuchten Gläser	29
4.2.	Charakterisierung der undotierten Gläser und Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6	30
4.2.1.	Zusammensetzungen	30
4.2.2.	DTA-Ergebnisse	30
4.2.3.	XRD-Ergebnisse	31
4.2.4.	Absorptionsmessungen	33
4.2.5.	Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Replika-Technik)	33
4.2.6.	Anregungs- und Emissionsspektrum von undotierten Glas (von Zn^{2+})	34
4.3.	Charakterisierung der Sm^{3+}-dotierten Gläser und Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6	35
4.3.1.	Dotierte Gläser	35
4.3.1.1.	Der Effekt von Sm^{3+} auf die Absorption der Gläser	36
4.3.1.2.	Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in Gläsern	37
4.3.1.3.	Fluoreszenzlebensdauer	39
4.3.1.4.	DTA-Ergebnisse	40
4.3.2.	Sm^{3+} -dotierte Glaskeramiken	40
4.3.2.1.	Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} im getemperten Glas	41
4.3.2.1.1.	Temperung bei 950°C	41
4.3.2.1.2.	Temperung bei 1050°C	44
4.3.2.1.3.	Temperung bei 1120°C	48

4.3.2.2.	Einfluss der Temperung auf die Struktur der erhaltenen Glaskeramiken	51
4.3.2.2.1.	IR-Untersuchungen	51
4.3.2.2.2.	Verteilung von Sm^{3+}	53
4.3.3.	Diskussion der dotierten ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 Proben	54
4.4.	Charakterisierung der Sm^{3+} dotierten Gläser und Glaskeramiken mit erhöhtem Al_2O_3-Gehalt (ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C)	57
4.4.1.	Zusammensetzung und Glasherstellung	57
4.4.2.	Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Gläsern	58
4.4.3.	DTA- Untersuchungen der Gläser	59
4.4.4.	Viskositätsmessung	59
4.4.5.	Herstellung der Glaskeramiken	60
4.4.6.	Röntgensuntersuchungen	62
4.4.7.	IR-Untersuchungen	64
4.4.8.	TEM-Aufnahmen (Replika-Technik)	65
4.4.9.	Extinktionsmessungen	66
4.4.10.	Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den Proben	67
4.4.11.	Fluoreszenzlebensdauer	76
4.4.12.	Diskussion für die Glasproben ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C	77
4.5.	Charakterisierung der Sm^{3+} dotierten Gläser und Glaskeramiken mit dem Zusatz des Keimbildners ZrO_2 (BZ2, BZ3 und BZ4)	78
4.5.1.	Zusammensetzung und Glasherstellung	78
4.5.2.	Einfluss von Zr^{4+} auf die Fluoreszenz im Glas	79
4.5.3.	DTA-Untersuchungen der Gläser	81
4.5.4.	Herstellung der Glaskeramiken	81
4.5.5.	Röntgendiffraktometeruntersuchungen	82
4.5.5.1.	Einfluss von ZrO_2 auf die Kristallisation in den BZ-Glaskeramiken	82
4.5.5.2.	Einfluss der ZrO_2 -Konzentration auf die Kristallisation in den BZ-Glaskeramiken	83
4.5.6.	REM- und TEM-Aufnahmen	84
4.5.7.	Absorptionsmessungen	84
4.5.8.	IR-Untersuchungen	85
4.5.9.	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	86
4.5.10.	Änderung der Dichte des Glases durch Temperung	87
4.5.11.	Einfluss der Temperung auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der einzelnen Proben	88
4.5.11.1.	Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der BZ2-Proben	88
4.5.11.2.	Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der BZ3-Proben	90

4.5.11.3.	Einfluss der Temper-Zeit und Temper-Temperatur auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der BZ4-Proben	92
4.5.11.4	Fluoreszenzlebensdauer	94
4.5.11.5.	Diskussion für die BZ2-, BZ3- und BZ4-Proben	95
4.6.	Diskussion von allen Ergebnissen	97
4.6.1.	Gläser	97
4.6.2.	Glaskeramiken	98
4.6.2.1.	Einflussfaktoren auf die Kristallisation im Glas	98
4.6.2.2.	Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz	100
5.	Zusammenfassung	105
6.	Literaturverzeichnis	109
7.	Danksagung	112
8.	Selbständigkeitserklärung	113
9.	Lebenslauf	114

1. Einleitung und Zielstellung der Arbeit

Gläser und Glaskeramiken werden vielfach untersucht. Ein Ziel der derzeitigen Forschung besteht in der Entwicklung von optisch aktiven Gläsern und Glaskeramiken.

Glaskeramiken werden in der Regel aus Gläsern durch Tempern hergestellt. Die Eigenschaften der Glaskeramik sind daher in erster Linie durch die Kristallphasen (ihre Art, Menge, Größe, und Verteilung) aber auch durch die Glasphase und durch die Wechselwirkung zwischen beiden Phasen im Glas-Kristall-Verbund bestimmt. In vielen Fällen verleiht die über eine gesteuerte Kristallisation ausgeschiedene Kristallphase der Glaskeramik ihre charakteristischen Eigenschaften. Inzwischen sind Theorie und Praxis der gesteuerten Kristallisation des Glases weltweit in vielen Ländern (vor allem in USA, Russland, Deutschland, Japan, Großbritannien, Frankreich) intensiv bearbeitet worden. Bis heute hat man bei der Herstellung von Glaskeramiken viele spezielle Eigenschaften erreicht, die auf wichtige Gruppen der Werkstoffeigenschaften (wie mechanische, thermische, magnetische, elektrische, bioaktive) zutreffen /1-5/.

Gläser weisen im Gegensatz zu Kristallen auf atomarer Ebene keine ausgesprochene Fernordnung auf. Das führt dazu, dass sich Dotanten, z. B. Seltenerdionen, nicht wie im Kristall immer im konstanten Potenzial der Gitter- oder Zwischengitterplätze befinden, sondern je nach Lage in der unregelmäßigen Glasstruktur einem etwas anderem Potenzial ausgesetzt sind. Makroskopisch äußert sich dies in einer spektralen Verbreiterung der Fluoreszenz- und Absorptionsübergänge /6/.

Das Fluoreszenzverhalten von Gläsern und Kristallen im visuellen Spektralbereich, bevorzugt mit einer Emission im blauen, roten und/oder grünen Bereich steht schon lange im Fokus verschiedenster Forschungsvorhaben /7-8/.

Die bisherigen Untersuchungen im Otto-Schott-Institut haben gezeigt, dass die Photolumineszenz in Gläsern auch ein sehr sensitiver Indikator zur Strukturuntersuchung von Gläsern darstellt /9-19/. Durch Temperung ändert sich das Gefüge eines Glases. Es entstehen sowohl Kristalle als auch neue Ordnungen in der Struktur der Restglasphase. Deswegen sollte der Einfluss dieser Änderungen auf die Photolumineszenz untersucht werden.

Gläser und Glaskeramiken im System (in Mol%) $(10-40)\text{ZnO}-(5-13)\text{Al}_2\text{O}_3-(52-80)\text{SiO}_2$ wurden bereits in den 1980iger Jahren im Otto-Schott-Institut von Nguyen Anh Dung im Rahmen seiner Promotion B untersucht. Ziel dabei war es, Glaskeramiken mit minimaler thermischer Ausdehnung zu entwickeln /2/.

Diese Gläser zeichnen sich durch geringe elektrische Leitfähigkeit, geringe thermische Ausdehnung, hohe thermische Beständigkeit ($T_g \sim 700^\circ\text{C}$) und hohe chemische Beständigkeit aus. Sie neigen zur Phasentrennung und als Kristallphasen treten Zn_2SiO_4 (Willemit), ZnAl_2O_4 (Gahnit) und Hochquarzmischkristalle auf. ZnO-haltige Glaskeramiken mit vielen weiteren Komponenten und hohen SiO_2 -Gehalten wurden bereits von vielen Autoren [1-3, /20-24/ beschrieben. Es wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Untersuchungen über die Fluoreszenz und das Fluoreszenzverhalten beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik sind nicht bekannt. Dies ist jedoch für Grundlagen- und angewandte Forschung von Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit sollte anhand Sm^{3+} -dotierter $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser und Glaskeramiken festgestellt werden, wie sich das Fluoreszenzverhalten von Sm^{3+} mit Variation der Zusammensetzung des Glases ändert und welchen Einfluss die Kristallisation in der Glaskeramik auf die Fluoreszenz hat. Dazu wurden Gläser aus hochreinen Rohstoffen im Zusammensetzungsbereich (in Mol%) $(35-50)\text{ZnO}-(10-15)\text{Al}_2\text{O}_3-(40-55)\text{SiO}_2$ mit und ohne Sm^{3+} -Dotierung von 10^{19} und 10^{20} cm^{-3} ($\sim 0,1$ und $1,0 \text{ Ma\% Sm}_2\text{O}_3$) hergestellt. Diese Gläser haben Zusammensetzungen mit hohem ZnO- und niedrigem SiO_2 -Gehalt. ZnO als sogenanntes Zwischenoxid kann in der Glasstruktur sowohl Netzwerkandlerfunktion als auch Netzbildnerfunktion übernehmen, je nachdem ob es in Koordinationszahl 6 oder 4 auftritt.

In der Kristallphase Willemit sind Zn^{2+} -Ionen tetraedrisch von vier Sauerstoffionen umgeben. Mit Mn^{2+} -Dotierung ist Willemit ein bekannter kristalliner Fluorophor für grüne Emission. In diesen Kristallen hat Mn^{2+} die Koordinationszahl 4 und sitzt auf Zn^{2+} -Plätzen [7]. Eine Frage ist, ob sich Sm^{3+} beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik in den Kristallphasen anreichert und ob sich die Fluoreszenz von Sm^{3+} verändert.

Durch verschiedene Temperungen im Keimbildungs- und Kristallwachstumsbereich, sowie Zusatz von ZrO_2 als Keimbildner, sollen Glaskeramiken erzeugt und untersucht werden.

2. Grundlagen

2.1. Allgemeine Erkenntnisse über das Schmelzen und Kristallisieren

2.1.1. Glasbildung und Kristallisation

Je nach Glasbildungstendenz und Herstellungsbedingungen (Schmelzen und Abkühlen) können beim Prozess der Glasbildung und Kristallisation unterschiedliche Ordnungszustände eingefroren werden. Durch schnelle Abkühlung einer Schmelze wird eine Glasstruktur mit hoher Unordnung der Bausteine ähnlich dem der Schmelze erhalten. Schmelzen im binären System ZnO-SiO_2 besitzen eine ausgedehnte, stabile Mischungslücke und zerfallen in eine SiO_2 - und eine ZnO -reiche Phase. Durch den Zusatz von Al_2O_3 und Erhöhung des ZnO -Gehaltes wird die Mischungslücke geschlossen /30/.

Die Phasentrennung kann eine Vorstufe für die Kristallisation des Glases sein. Dieses Erkenntnis ist deshalb sehr bedeutend, weil sie eine günstige Möglichkeit bzw. ein wichtiges Instrument für die gesteuerte Kristallisation des Glases aufzeigt /1/. Durch die Kristallisation wird der Ordnungszustand erhöht und die freie Enthalpie erniedrigt. Wird ein Glas (eine unterkühlte Schmelze) wieder aufgeheizt, kann sich der durch Abkühlung unterbrochene Ordnungsprozess weiter fortsetzen: das Glas kristallisiert.

2.1.2. Thermodynamik der Keimbildung und Kristallisation des Glases

Erste systematische Untersuchungen über das Abkühlverhalten und insbesondere über das Glasbildungsverhalten von Schmelzen hat G. Tammann /26-28/ durchgeführt. Seine Arbeiten gelten als die klassischen Arbeiten auf diesem Gebiet. Nach Tammann bestimmen drei Faktoren das Verhalten einer Schmelze hinsichtlich glasiger oder kristalliner Erstarrung:

1. die Zahl der sich in der Volumeneinheit während einer Zeiteinheit bildenden Kristallisationszentren oder Keime (KZ)
2. die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) dieser Keime
3. das Viskositätsverhalten.

Alle drei Faktoren hängen vom Grad der Unterkühlung einer Schmelze ab.

Die Ergebnisse Tammanns sind im Bild 2.1 dargestellt. Wie daraus zu ersehen ist, durchläuft sowohl die Kurve, welche die Abhängigkeit der Keimzahl (KZ) wie auch diejenige, welche

die Abhängigkeit der linearen Wachstumsgeschwindigkeit dieser Keime von der Unterabkühlung typischer Glasschmelzen bei stark ansteigender Viskosität wiedergibt, je ein ausgeprägtes Maximum.

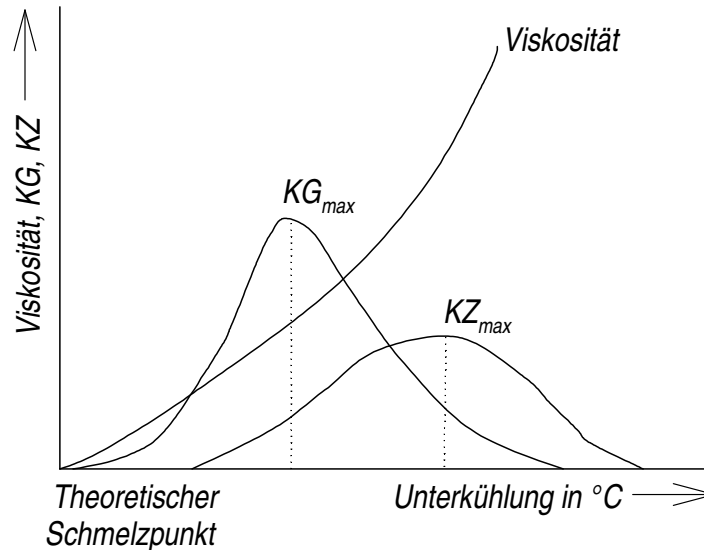


Abb. 2.1: Abhängigkeit der Keimbildung, des Kristallwachstums und der Viskosität einer Schmelze, die leicht glasig erstarrt, von der Unterabkühlung. In der Regel ist das Maximum für die Keimbildung etwas breiter ausgebildet als dasjenige für das Kristallwachstum. KZ Keimbildung, KG Kristallwachstum /1/.

Bei typischen Glasschmelzen liegen beide Maxima bei unterschiedlichen Unterabkühlungen, d.h., die Masse der im Keimbildungsmaximum möglicherweise entstehenden Keime findet bei dieser Temperatur keine optimalen Wachstumsbedingungen vor, so dass die betreffende Schmelze relativ leicht glasig erstarren wird. Je weiter beide Maxima getrennt sind, desto leichter erstarrt eine Schmelze glasig. Fallen beide Maxima nahezu bei dem gleichen Wert für die Unterabkühlung zusammen, d. h. erfolgt beim Maximum der Keimbildung auch maximales Wachstum, dann erstarrt eine Schmelze in der Regel nicht glasig, sondern als kristalliner Festkörper.

Bei Temperaturen um den Schmelzpunkt können keine Kristalle wachsen, weil sich die Keime wieder in der Schmelze auflösen. Bei tieferen Temperaturen steigt die Viskosität an. Damit wird die Diffusion vermindert.

2.1.3. Theoretische Grundlagen der Keimbildung und des Kristallwachstums

Homogene Keimbildung

Eine thermodynamische Behandlung der Keimbildung eines Systems erfolgt über die Betrachtung der Veränderung der freien Enthalpie ΔG . Ein Prozess, der mit einem Phasenwechsel verbunden ist, wie die Kristallkeimbildung, wird immer dann ablaufen, wenn damit eine Verringerung der freien Enthalpie verbunden ist.

Die freie Gesamtenthalpie ΔG eines Systems setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, aus dem Volumenanteil und dem Oberflächenanteil:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_0.$$

Der Volumenanteil ΔG_v entspricht dem Energieanteil, der bei einer Kristallkeimbildung frei wird, er ist deshalb mit einem negativen Vorzeichen zu verstehen. Unter Annahme eines kugeligen Kristallkeimes wird

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \Delta G_{gv}.$$

r Keimradius

ΔG_{gv} Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang

Der Oberflächenanteil ΔG_0 entspricht der Energie, die aufzuwenden ist, wenn sich ein Kristallkeim gegen die Oberflächenspannung der ihn umgebenden Phase ausbildet oder vergrößert. Da dieser Energieanteil immer aufzuwenden ist, enthält er ein positives Vorzeichen und entspricht

$$\Delta G_0 = 4\pi \cdot r^2 (\Delta g_0) = 4\pi \cdot r^2 \sigma.$$

r Keimradius

σ Oberflächenspannung

Δg_0 freie Grenzflächenenthalpie, die vernachlässigt werden kann

Somit wird die freie Gesamtenthalpie

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \Delta G_{gv} + 4\pi \cdot r^2 \sigma.$$

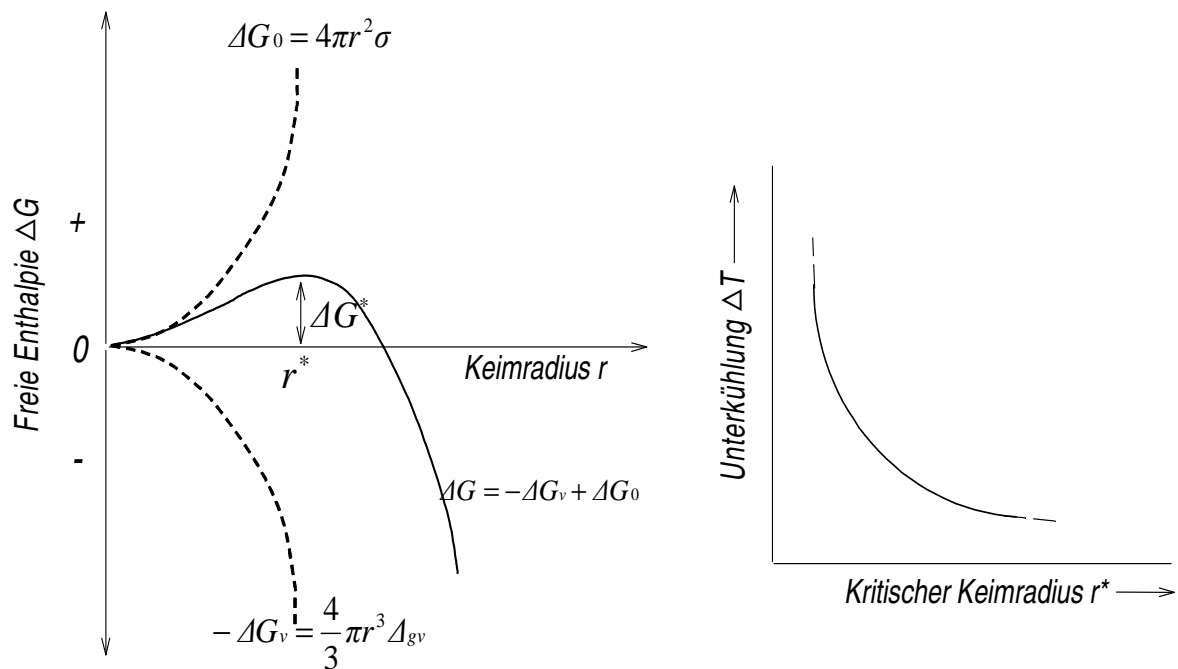


Abb. 2.2: Freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes als Funktion seines Radius ($T < T_s$) /1/.

Abb. 2.3: Änderung des kritischen Keimradius mit der Unterkühlung einer Schmelze /1/.

In Abb. 2.2 ist die freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes ΔG in Abhängigkeit vom Keimradius dargestellt. Daraus ist zu ersehen, dass die ΔG -Kurve als Resultierende der ΔG_0 - und ΔG_v -Kurve für kleine Keimradien zunächst ansteigt, ein Maximum durchläuft und erst von einem bestimmten Radius ab kleiner wird. Dieser Radius entspricht dem kritischen Keimradius r^* , ab dieser Größe ein gebildeter Keim erst wachstumsfähig wird. Kleinere Keime gehen wieder in Lösung. Aus der Kurve ergibt sich gleichzeitig die kritische freie Keimbildungsenthalpie ΔG^* . Für sie gilt der Ansatz

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v)^2}.$$

Sehr wesentlich ist, dass der Kritische Keimradius r^* auch von der Unterkühlung einer Schmelze abhängig ist. Gemäß Abb. 2.3 kann man feststellen, dass mit steigender Unterkühlung ΔT der kritische Keimradius r^* immer kleiner wird.

Die Änderung der kritischen freien Keimbildungsenthalpie ΔG^* mit der Temperatur wird mit folgendem allgemeinen Ansatz charakterisiert

$$\Delta G^* \approx \frac{1}{(T_s - T)^2} \cdot$$

Er besagt, dass dann, wenn sich T der Schmelztemperatur T_s nähert oder ihr gleich wird ($\Delta T \rightarrow 0$), ΔG^* unendlich groß wird bzw. eine Keimbildung nicht mehr erfolgen kann.

Auf Grund der thermodynamischen Betrachtungsweise der Keimbildungsvorgänge hat M. Volmer für die Keimbildungsgeschwindigkeit den Ausdruck

$$J = A e^{-(\Delta G^*/kT)}$$

abgeleitet.

J Keimbildungsgeschwindigkeit (Zahl der Keime / (s·cm³)). Dieser Ausdruck entspricht der Tammanschen Bezeichnung KZ (Abb. 2.1)

A Konstante

ΔG^* freie kritische Keimbildungsenthalpie

k Boltzmannsche Konstante

T absolute Temperatur

Unter Berücksichtigung dessen, dass in einer homogenen Lösung für die Diffusion der Ionen an den Ort der Keimentstehung Energie in Form der Aktivierungsenthalpie für die Diffusion (ΔG_D) aufzubringen ist, geht der Volmersche Ansatz über in

$$J = A e^{-(\Delta G^* + \Delta G_D)/kT}.$$

Heterogene Keimbildung

Unter einer heterogenen Keimbildung versteht man die Erscheinung, wenn bei Anwesenheit eines bereits kristallinen Fremdkeimes die Keimbildung der Hauptphase beträchtlich erleichtert wird. Oftmals sind dabei epitaxiale Wechselwirkungen zwischen der primären Festkörperfremdphase und der Hauptphase nicht auszuschließen. Infolge solcher richtenden Einflüsse auf die sich auf den Primär-Fremdkeim absetzenden Atome der Hauptphase könnte man von einem Weiterwachsen des Primär-Fremdkeimes mit artfremder Substanz sprechen. In einem solchen Extremfalle wäre überhaupt keine Keimbildungsbarriere mehr zu überwinden. Im Regelfalle wird die kritische freie Keimbildungsenthalpie ΔG^* nur beträchtlich erniedrigt, d. h. ΔG^* der Volmer-Gleichung muss korrigiert werden.

Eine Voraussetzung für die heterogene Keimbildung ist die Benetzung des Primär-Fremdkeimes.

Ein Ausdruck für die Stärke der interatomaren Wechselwirkung zwischen kristallinem Fremdkeim und flüssiger Hauptphase ist der zu messende Benetzungskontaktwinkel (Abb. 2.4). Hierfür gilt folgende Beziehung

$$f\Theta = \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4}.$$

Wenn die interatomaren Kräfte zur Unterlage, d. h. zur Fremdkeimphase, größer sind als innerhalb der flüssigen Hauptphase ($\Theta < 180^\circ$), dann wird es zur heterogenen Keimbildung kommen. Sind sie kleiner ($\Theta = 180^\circ$, d.h. $f=1$), dann wird sie ausbleiben.

Voraussetzung zur heterogenen Keimbildung ist demnach, dass ΔG^* (heterogen) < ΔG^* (homogen) ist. Die Berücksichtigung der interatomaren Wechselwirkung zwischen Fremdkeimunterlage und Hauptphase in der Volmerschen Keimbildungsgleichung hat D. Turnbull /29/ vorgenommen. Danach gilt für die heterogene Keimbildungsgeschwindigkeit

$$I = A'' e^{-(\Delta G^* f(\Theta) + \Delta G_D)/kT}.$$

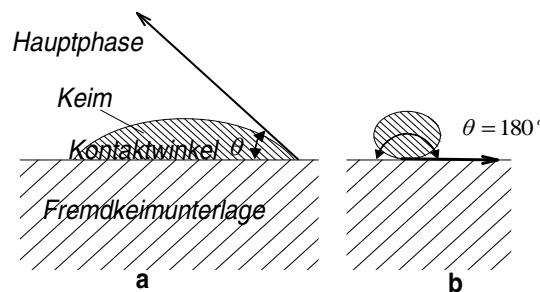


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer beginnenden heterogenen Keimbildung auf artfremder Unterlage. **a.** Bei guter Benetzbarkeit der Unterlage durch die Schmelze. **b.** Bei keiner Benetzbarkeit der Unterlage durch die Schmelze. Eine heterogene Keimbildung wird nur im Falle **a** vonstatten gehen /1/.

Kristallwachstum

Nach D. Turnbull [29] gilt für Kristallwachstumsgeschwindigkeit KG (Abb. 2.1) unter Berücksichtigung der Viskosität der Schmelze

$$KG = \frac{fkT}{3\pi \cdot a_0^2 \eta} (1 - e^{\Delta G / kT}) .$$

ΔG freie kritische Keimbildungsenthalpie

k Boltzmannsche Konstante

T absolute Temperatur

a_0 Sprungentfernung

f Bruchteil der Grenzfläche, an die Moleküle angelagert werden können

η Viskosität

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf das Kristallwachstum. Die hohe Temperatur führt direkt zu einem großen KG und zu einer sinkenden Viskosität. Damit zeigt die Gleichung: je höher die Temperatur desto schneller das Kristallwachstum.

Gesteuerte Kristallisation

Primärvorgang einer gesteuerten Kristallisation im Glas kann eine gesteuerte Mikrophasentrennung sein. Sie wird über eine spezielle Grundglasauswahl, über spezielle geringe Zusätze zum Grundglas und über eine entsprechende Temperaturführung erreicht. Inwieweit diese Zusammensetzungen erreicht werden, hängt vom Grade der Unterkühlung ab. Damit wird aber in der an Netzwerkänderern reichen Mikrophase, in der Praxis steuert man den Entmischungsvorgang so, dass sie die Tröpfchenphase darstellt, ein „vorkristalliner Zustand“ erreicht. Das Vorliegen einheitlicher, definierter aber noch ungeordneter Strukturelemente in einem Tröpfchenbezirk bedeutet, dass hier die für eine Keimbildung aufzuwendende Keimbildungsarbeit beträchtlich erniedrigt sein muss, weil die ansonsten in einem homogenen Grundglas aufzubringende Arbeit, um die Ionen an den Ort der Keimentstehung zu bringen (Diffusionsenthalpie ΔG_D), entfällt. Während die kritische Keimbildungsenthalpie in einem homogenen Grundglas mit statischer Verteilung der Netzwerkänderer nach der Turnbull-Gleichung ($\Delta G^* + \Delta G_D$) beträgt, kann für Gläser mit Mikrophasentrennung der Betrag ΔG_D entfallen, so dass ein wesentlich kleinerer Wert (ΔG^*)

aufzubringen ist, oder, mit anderen Worten, die Keimbildung läuft wesentlich erleichtert und schnell ab.

Eine zusätzliche Erleichterung der Keimbildung erfolgt dann, wenn in der zur leichten Kristallisation neigenden Phase ein heterogener Primärkeim entsteht oder vorhanden ist und dieser über epitaxiale Wechselwirkung seine Umgebung zusätzlich zur Kristallisation initiiert. In einem solchen Falle heterogener Keimbildung geht der Gesamtausdruck für die kritische Keimbildungsenthalpie ($\Delta G^*f\Theta + \Delta G_D$) in den Wert ($\Delta G^*f\Theta$) über.

2.2. Allgemeine Eigenschaften des Systems ZnO-Al₂O₃-SiO₂

Abbildung 2.5 zeigt das Phasendiagramm des Systems ZnO-Al₂O₃-SiO₂ /30/. Das System wurde bereits von Nguyen Anh Dung im Rahmen seiner Promotion B (FSU Jena) im Otto-Schott-Institut für eine mögliche Entwicklung von Glaskeramiken mit minimaler thermischer Ausdehnung untersucht.

Der rote Bereich im Diagramm (Abb. 2.5) markiert die Glaszusammensetzungen (in Mol%) (10-40)ZnO-(5-13)Al₂O₃-(52-80)SiO₂, die Dung verwendet hat /2/.

Die Untersuchungen von Dung zeigen, dass diese Gläser stark entmischen. Es bildet zwei Phasen: SiO₂-reiche Tröpfchen und eine andere ZnO-Al₂O₃-reiche Matrix (Abb. 2.6). Die Größe der tröpfchenförmigen Entmischungsbezirke hängt vor allem vom Al₂O₃-Gehalt des Glases ab. Mit steigendem Al₂O₃ Gehalt nimmt die Tröpfchengröße ab. Bei Gläsern mit SiO₂-Gehalt > 80% nimmt die SiO₂-reiche Phase die Funktion der Matrix und ZnO- und Al₂O₃-reiche die der Tröpfchen ein.

Dung nimmt an, dass strukturell die Al³⁺-Ionen in den untersuchten ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Gläsern als Netzbildner fungieren. Aufgrund des ausreichend gelieferten Sauerstoffionenangebotes (Molverhältnis Al₂O₃ : ZnO < 1) koordinieren sich die Al³⁺-Ionen tetraedrisch mit Sauerstoffionen.

Die Festigkeit der Gläser von 50,0 bis 70,6 MPa liegt in der Größenordnung üblicher Gläser. Sie haben eine sehr hohe chemische Beständigkeit (Hydrolytische Klasse 1), und sind sehr gute elektrische Isolatoren. Sie besitzen relativ geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten (α -Werte von 35 bis 45 · 10⁻⁷ K⁻¹), die denen der Gläser vom Pyrextyp sehr nahe kommen.

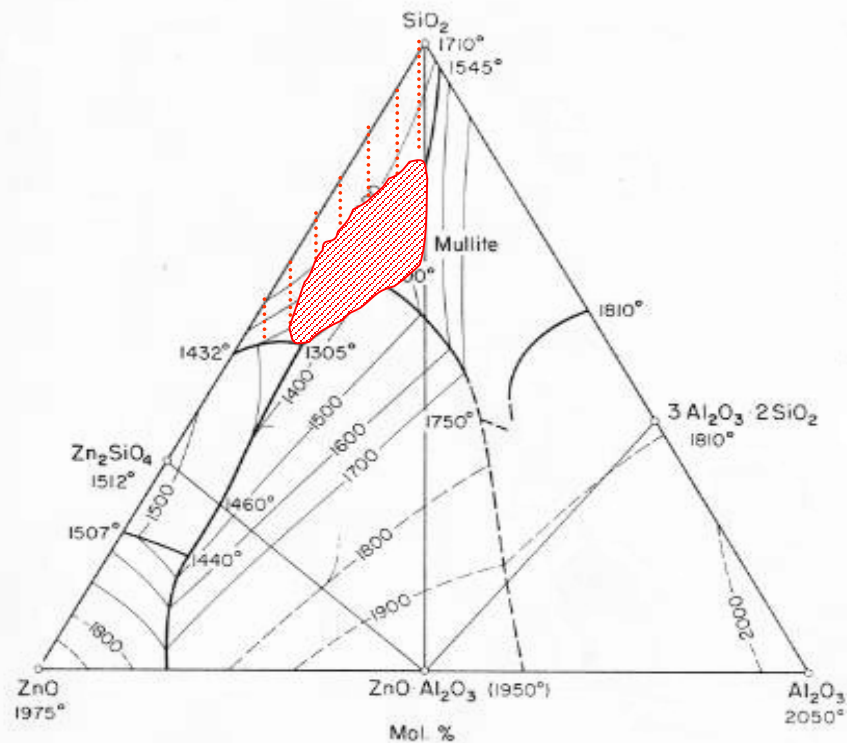


Abb. 2.5: Phasendiagramm des Systems $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /29/.

Die rote Markierung zeigt den Zusammensetzungsbereich der von Dung untersuchten Gläser /2/.

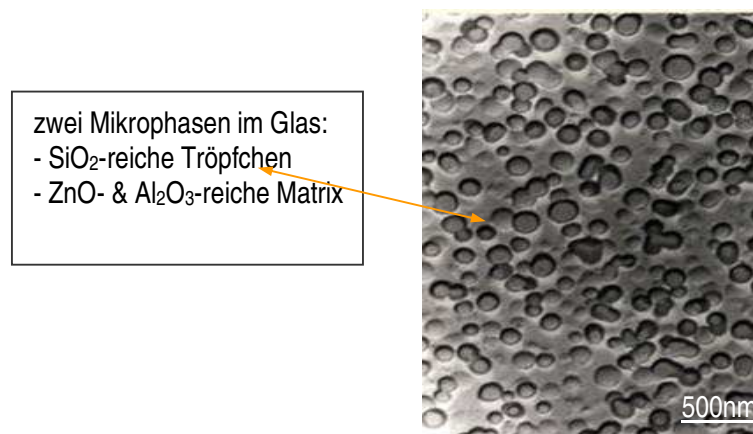


Abb. 2.6: REM-Aufnahme einer Glasprobe ($25\text{ZnO-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}65\text{SiO}_2$ Mol%) /2/

(Es bilden sich zwei Mikrophasen.)

Die Kristallisation im Glassystem ist kompliziert. Sie hängt empfindlich von der Zusammensetzung, dem Temperprozess und von dem Zusatz des Keimbildners ab.

Diese Gläser kristallisierten im Temperaturbereich 800°C-1200°C unter Bildung von Hochquarz-Mischkristallen, Zn-Petalit, Gahnit und Willemmit. Bei Temperaturen höher als 1200°C kristallisierten Cristobalit bzw. t-Quarz. Hochquarz-Mischkristalle können in Gläsern eines breiten Zusammensetzungsbereiches gebildet werden. Im Temperaturbereich 850°C-950°C liegen sie in ausreichender Menge vor. Die Ausscheidung von Gahnit und Willemmit wurde in den Gläsern durch Temperung bei hoher Temperatur (900°C-1200°C) besonders begünstigt. In Gläsern mit Keimbildnerzusätzen wurde der Kristallisationsprozess in der Matrixphase (ZnO- und Al₂O₃-reiche Matrixphase) begünstigt. Die Zusatzkomponenten (TiO₂, ZrO₂) waren in der Matrixphase angereichert und wurden bei thermischer Behandlung als Primärphasen ausgeschieden. Der Zusatz von TiO₂ verstärkte die Phasentrennung in diesen Gläsern. In der ZnO- und Al₂O₃-reichen Matrix schied sich während der thermischen Behandlung die Kristallphasen Ti-, Al- Spinell und Gahnit über eine heterogene Keimbildung von Rutil TiO₂ günstig aus. Durch die Zugabe von ZrO₂ konnten Glaskeramiken mit Zn-Petalit und Hoch-Mischkristall als Hauptphasen und sehr geringfügigen Anteilen von Gahnit und Willemmit erhalten werden. Die so erhaltenen Glaskeramiken mit der Zusammensetzung (Mol%) 24ZnO-13Al₂O₃-64SiO₂ haben sehr kleine thermische Ausdehnungskoeffizienten ($-6,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ bis $19 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) /2/.

Glas mit der Zusammensetzung 17,7ZnO-22,8Al₂O₃-55,6SiO₂-3,8TiO₂ (Mol%) wurde von Tkalec /23/ untersucht. In Glaspulvern kristallisieren durch Temperung im Temperaturbereich 870°C-1150°C Hoch Quarz, Zink-Aluminosilicat (Zn_{x/2}Al_xSi_{3-x}O₆ - x variiert abhängig von Temper-Temperatur) und Gahnit. Eine metastabile Zink-Aluminosilicat-Phase ist der Bildung von Gahnit in Glaspulvern vorausgegangen. Zink-Aluminosilicat kristallisiert von den Oberflächen ins Volumen, während Gahnit im Volumen kristallisiert.

Glas mit der Zusammensetzung 58SiO₂-21ZnO-10Al₂O₃-5TiO₂-3Ga₂O₃-3K₂O mit der Dotierung von Ni²⁺ wurde von Suzuki /24/ untersucht. Die Glasproben wurden bei 680°C für variable Zeit getempert. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigen, dass in diesem Glas durch Temperung Gahnitkristalle (ZnAl₂O₄) als hauptsächliche Kristallphase zusammen mit NiAl₂O₄, ZnGa₂O₄, NiGa₂O₄, Zn₂TiO₄ und Ni₂TiO₄ entstehen.

In der Abbildung 2.7 ist die Struktur von Willemmit schematisch dargestellt. Die Struktur besteht ausschließlich aus [SiØ4]- und [ZnØ4]-Tetraedern. Ein Sauerstoff ist jeweils mit zwei Zn und einem Si verbunden. Das Mineral Willemmit hat eine hohe Brechzahl (n ~1,69), und ist weiß bis gelb-grün, grau gefärbt /31/.

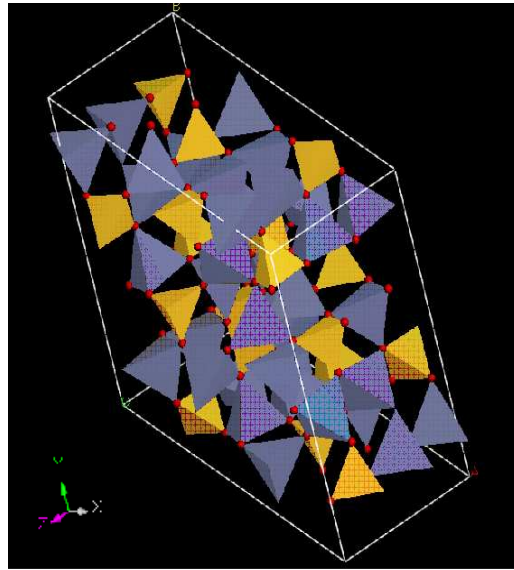


Abb. 2.7: Struktur von Willemite (Zn_2SiO_4) /32/:

Die roten Kugeln stellen die Sauerstoffionen dar.

$[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind gelb dargestellt, $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder blau.

Ein O^{2-} verbindet zwei Zn^{2+} und ein Si^{4+} .

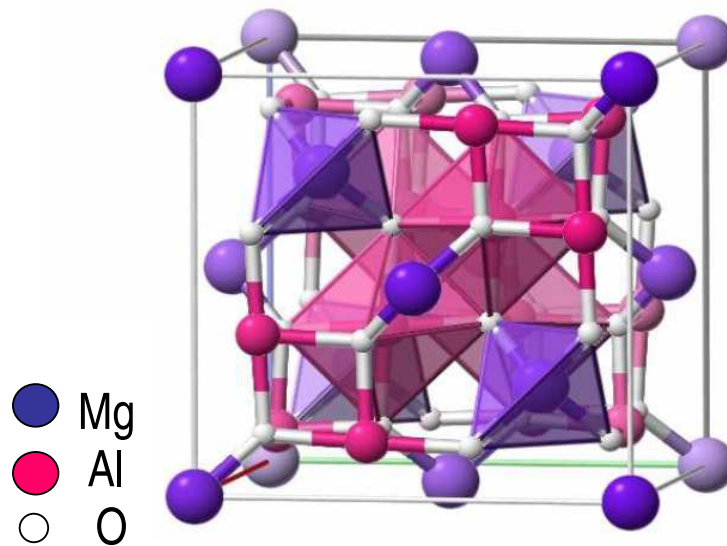


Abb. 2.8: Struktur von Spinell MgAl_2O_4 /32/:

In der Gahnitstruktur (ZnAl_2O_4) ersetzt Zn^{2+} die Mg^{2+} -Ionen.

Die Abbildung 2.8 zeigt die Struktur von Spinell MgAl_2O_4 . Gahnit (ZnAl_2O_4) hat eine ähnliche Struktur wie Spinell, Mg^{2+} ist jedoch durch Zn^{2+} ersetzt. Gahnit ist kubisch und hat eine hohe Brechzahl ($n \sim 1,80$) /31/.

2.3. Fluoreszenz von Samarium III ($4f^5$)

Samarium besitzt die Ordnungszahl 62 und gehört damit zu den frühen Seltenen Erden (SE), den Ceriden. Es kommt in der Erdkruste mit $0,99 \cdot 10^{-5} \%$ fast so häufig vor wie Silber. Der Radius des Sm^{3+} -Ions beträgt $\sim 1,0 \text{ \AA}$, der des Sm^{2+} $\sim 1,25 \text{ \AA}$ /33/. Das Sm^{3+} hat die Koordinationsmöglichkeiten 8 oder 9 mit Sauerstoff ($R_A:R_X \sim 0,73$) /31/.

Samarium ist nicht so teuer wie Thulium, Terbium, Erbium und andere SE. Sm^{3+} ist die bevorzugte Oxidationsstufe und hat eine deutliche Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich (orange-rot). Deshalb wurde es für die Untersuchungen ausgewählt.

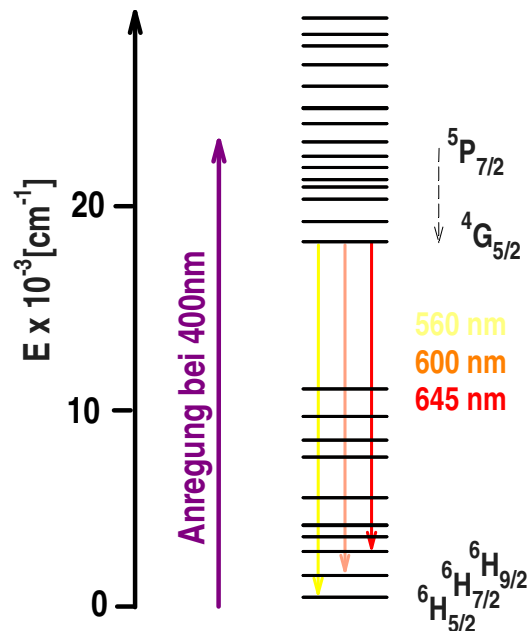


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der elektronischen Energieniveaus von Sm^{3+} mit typischen Absorptions- und Emissionsübergängen im VIS-Bereich /34/.

SE sind charakterisiert durch eine unvollständig gefüllte 4f-Schale und deren Abschirmung durch besetzte s- und p-Schalen. Die Übergänge zwischen den f-Niveaus erfolgen deshalb in schmalen Banden, und ihre energetische Lage wird wenig von der Umgebung beeinflusst.

Abbildung 2.9 zeigt die elektronischen Energieniveaus von Sm^{3+} , den Absorptionsübergang bei ca. 400 nm und wichtigsten Emissionsübergänge im sichtbaren Bereich. Typische Emissionsbanden liegen bei ca. 560, 600 und 645 nm.

Das zweiwertige Samarium-Ion mit der Elektronenkonfiguration $4f^6$ zeigt Emission im roten Spektralbereich. Diese besteht sowohl aus relativ schmalbandigen f-f-Übergängen als auch aus einer breiten f-d-Bande. Es tritt aber nur unter extrem reduzierenden Bedingungen auf /35/.

3. Experimentelles

Untersuchungen über die Gläser und Glaskeramiken

Die folgenden Experimente wurden durchgeführt:

- Herstellung von undotierten und dotierten Gläsern
- Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften
 - Thermische Eigenschaften mittels DTA, Dilatometrie u.a.
 - Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Kristallphasen
 - Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie
 - Optische Eigenschaften (Absorption, Photolumineszenz, Brechzahl, Dispersion)
 - Strukturuntersuchungen mittels IR-Spektroskopie
- Herstellung von Glaskeramiken
 - Untersuchung der Kristallphasen, Kristallgröße, Einfluss der Kristallisation auf optische Eigenschaften
 - Veränderung der chemisch-physikalischen Eigenschaften
 - Strukturuntersuchungen

3.1. Auswahl der Gläser und Herstellung

Auswahl der Gläser

Das Ziel der Arbeit ist es, zu untersuchen, wie sich das Fluoreszenzverhalten von Sm^{3+} im visuellen Spektralbereich beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik ändert.

Gläser des ausgewählten Systems neigen zur Phasentrennung, und als Kristallphasen treten Zn_2SiO_4 (Willemite), ZnAl_2O_4 (Gahnit) und Hochquarzmischkristalle auf [3]. Eine Hypothese war, dass durch Willemite-Kristalle die Fluoreszenz von Sm^{3+} verbessert wird, da Mn^{2+} -dotierte Willemite-Kristalle als effiziente Fluorophore bekannt sind [7, 9, 25].

Die ausgewählten Zusammensetzungen der untersuchten Gläser sollten die Ausscheidung von SiO_2 -Tröpfchen vermindern und die Kristallisation von Willemite unterstützen.

Die Abbildung 3.1 zeigt die Lage der untersuchten Gläser im Phasendiagramm des Systems $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

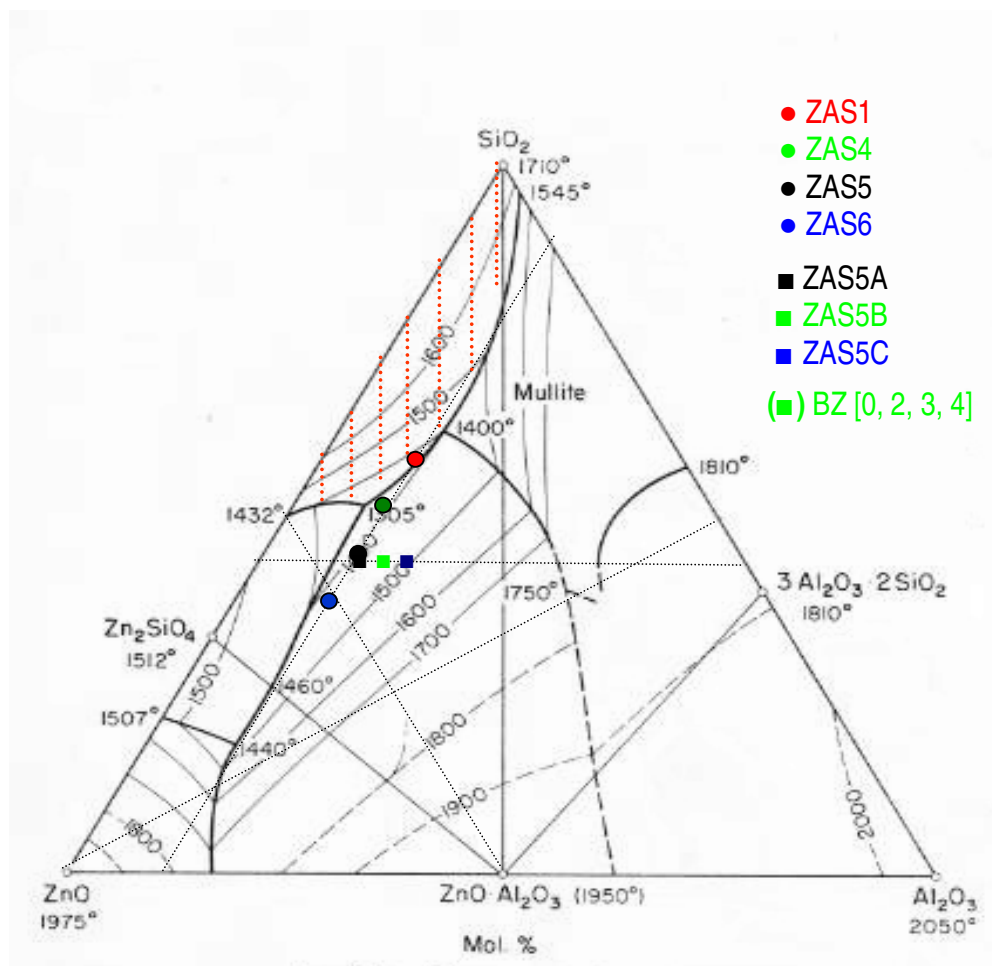


Abb. 3.1: Die Lage der untersuchten Gläser im Phasendiagramm des Systems $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ /30/.

Die Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 wurden am Anfang ausgewählt. Sie haben den gleichen Al_2O_3 -Gehalt von 10 Mol% in den Zusammensetzungen und liegen neben der eutektischen Linie. Bei diesen Gläsern wurde der Einfluss von SiO_2 und ZnO auf die

Glasbildung und Kristallisation sowie auf die wesentlichen Eigenschaften untersucht (Kapitel 4.2, 4.3).

Die Gläser ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C wurden danach ausgewählt. Sie haben den gleichen SiO₂-Gehalt von 45 Mol%, und es wurde der Einfluss von Al₂O₃ untersucht (Kapitel 4.4).

Die Gläser BZ2, BZ3 und BZ4 wurden auf der Grundlage ZAS5B mit dem additiven Zusatz von ZrO₂ als Keimbildner ausgewählt. Bei diesen Gläsern wurde besonders der Einfluss von ZrO₂ auf die Kristallisation in den erhaltenen Glaskeramiken untersucht (Kapitel 4.5).

Glas	Zusammensetzung [Mol%]			
	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
ZAS1	35	10	55	0
ZAS4	40	10	50	0
ZAS5	45	10	45	0
ZAS6	50	10	40	0
ZAS5 [A]	45	10	45	0
ZAS5B	42,5	12,5	45	0
ZAS5C	40	15	45	0
ZAS5B [BZ0]	42,5	12,5	45	0
BZ2	42,5	12,5	45	+2
BZ3	42,5	12,5	45	+3
BZ4	42,5	12,5	45	+4

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der undotierten Gläser

Herstellung der Gläser

Es wurden die Rohstoffe SiO_2 , ZnO und Al(OH)_3 in hochreiner Qualität benutzt. Auf diese Weise konnte der Verunreinigungsgrad sehr niedrig gehalten werden. Der Eisengehalt der Rohstoffe beträgt < 1 ppm. Der Gemengeansatz wurde jeweils auf 200 g Glas ausgelegt.

Die Gläser wurden im Platintiegel im Superkanthalofen erschmolzen. Um eine ausreichende Homogenität zu gewährleisten, wurde die Schmelze in Wasser gefrittet und anschließend noch einmal aufgeschmolzen. Dabei wurde für diese Gläser eine Temperatur von 1550°C gewählt, die 2h beim Einschmelzen und weitere 2h beim Remelting-Vorgang gehalten wurde. Die Schmelzen wurden in Kupferformen gegossen und mit einer Kühlrate von etwa 50K/h im Kühllofen von 740°C auf Raumtemperatur spannungsfrei abgekühlt. Von einigen Gläsern wurde ein Teil der Schmelze spannungsfrei in Formen im Kühllofen abgekühlt, während eine weitere Probe abgeschreckt (auf einem Kupferblock abgepresst) und danach ab 740°C mit 50K/h gekühlt wurde.

Um die Absorption und die Fluoreszenz zu messen wurden planparallel polierte Proben von 2mm Dicke hergestellt (Abb. 3.2).

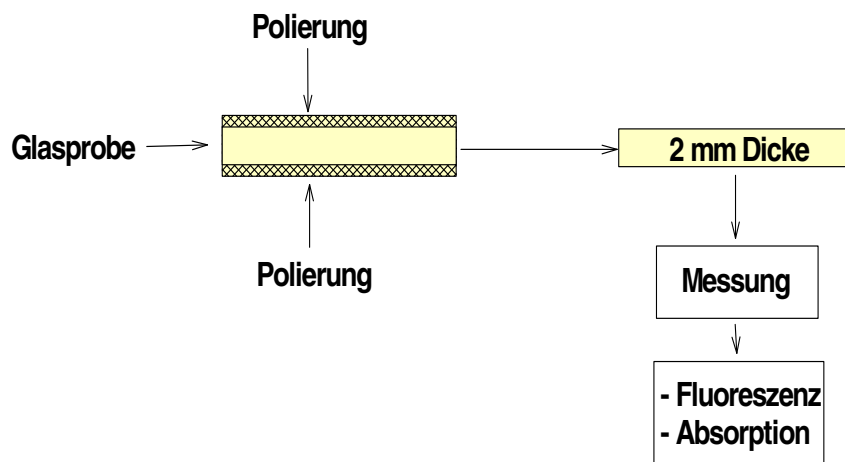


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Glasprobevorbereitung für die Messungen

3.2. Temperaturbehandlungen

Um eine Glaskeramik herzustellen, wurden die Glasproben ($\sim 3,5 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten getempert. Der Temperprozess beeinflusst die Kristallisation (die Art, die Zahl und den Durchmesser der Kristalle).

Meist benutzt man zwei Temperstufen (Abb. 3.3).

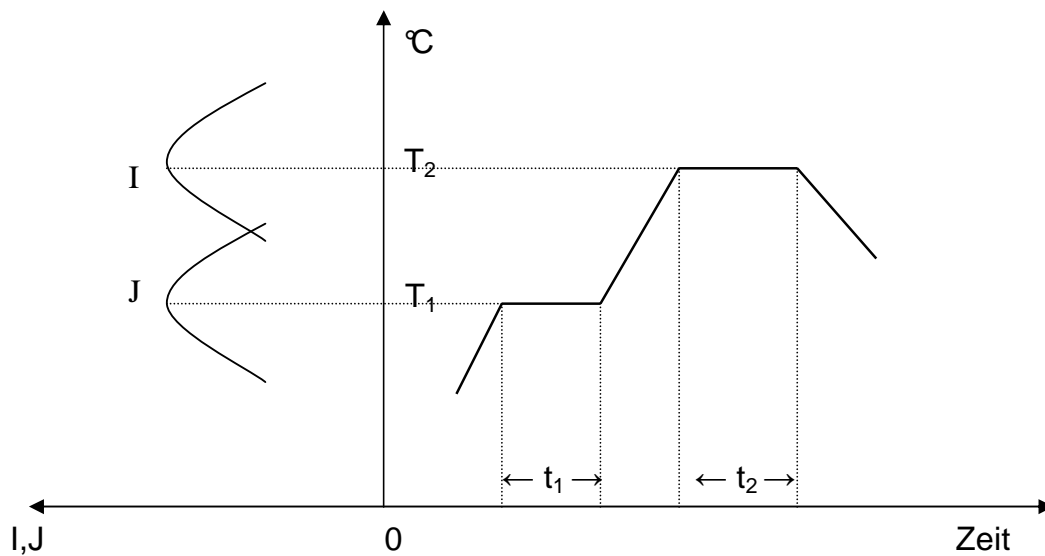


Abb. 3.3 : Schema des Temperprozesses in zwei Stufen

J Keimbildungsgeschwindigkeit

I Kristallisationsgeschwindigkeit

T_1, t_1 Temperatur und Zeit der Temperung im Keimbildungsbereich

T_2, t_2 Temperatur und Zeit der Temperung im Bereich des Kristallwachstums

Die Glasprobe wurde bis zur Temperatur T_1 erhitzt und für die Zeit t_1 gehalten, um möglichst viele Keime zu bilden. Danach wurde die Temperatur weiter auf T_2 erhöht und für die Zeit t_2 gehalten, damit die Kristalle wachsen. Danach wurde wieder auf die Raumtemperatur abgeköhlt.

Um die möglichen Kristallphasen zu erkennen, wurde zunächst ein einstufiger Temperprozess durchgeführt. Dazu wurden die Temperaturen der exothermen DTA-Maxima benutzt.

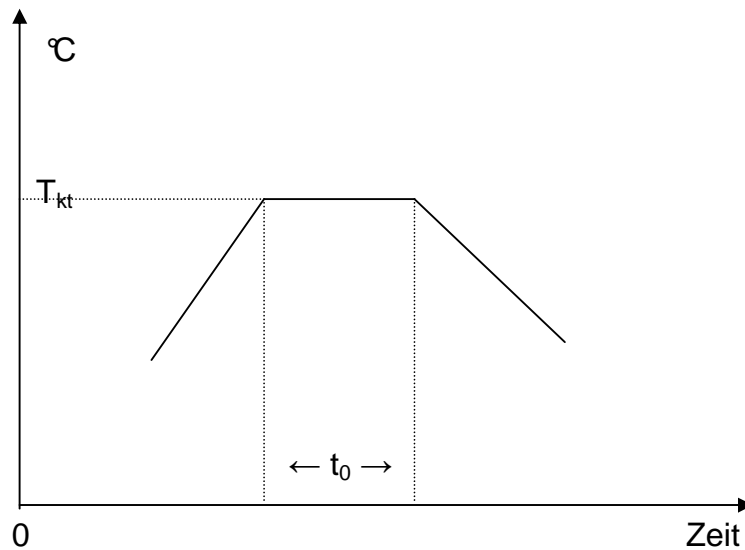


Abb. 3.4 : Schema des einstufigen Temperprozesses

T_{kt} , t_0 Temperatur und Zeit der Temperung im Bereich des Kristallwachstums.

Die Glasprobe wurde bis zur Temperatur T_{kt} erhitzt und für die Zeit t_0 gehalten damit die Kristalle wachsen, dann wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3. Messmethoden und Geräte

Fluoreszenzmessungen:

Die statischen Fluoreszenzmessungen wurden mit dem Gerät SHIMADZU RF-5301PC aufgenommen. Die Anregung erfolgte durch eine 150 Watt Xenon-Hochdrucklampe im Reflexionsmodus an den polierten Oberflächen. In Abbildung 3.5 ist schematisch die Funktionsweise des Fluoreszenzspektrometers gezeigt.

Die Xe-Lampe emittiert im nahen UV- und VIS-Bereich ein Kontinuum. Die Strahlung wird durch einen einstellbaren Anregungsspalt über einen konkaven Spiegel zum Anregungsmonochromator geleitet. Dieser Monochromator ist ein „ion-blazed“ holographisches Gitter mit 1300 Linien pro Millimeter. Das Anregungslicht trifft in einem Winkel von 45° auf die Probe. In Reflexion (90° Winkel) wird die Emission über ein holographisches Gitter detektiert. Der Detektor ist ein Photomultiplier.

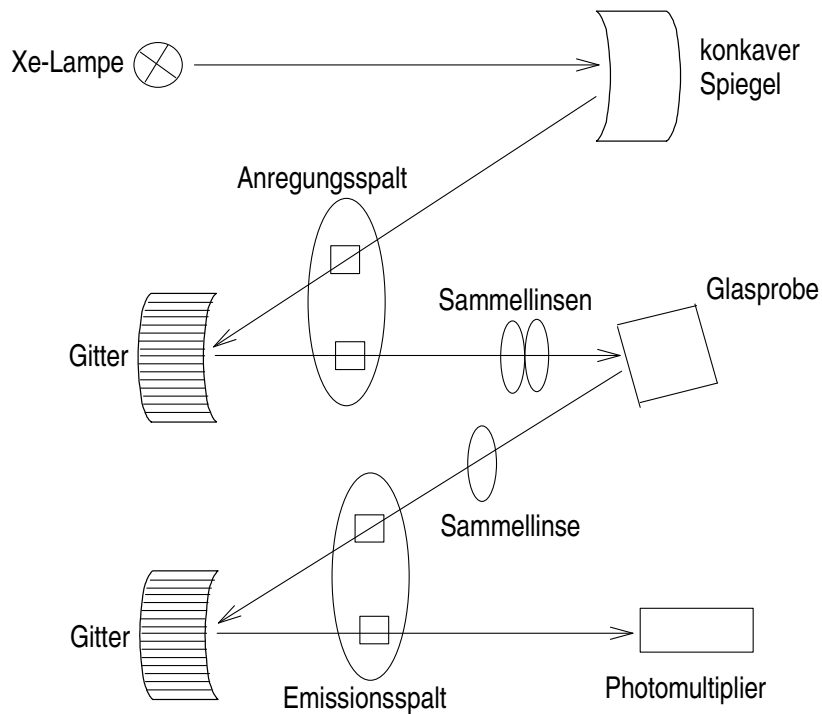


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des SHIMADZU RF-5301PC.

Anregungs- und Emissionsspektren können im Bereich von 200 bis 900 nm aufgenommen werden. Der Anregungs- und Emissionsspalt kann von 1,5 nm bis 20 nm variiert werden. Die Genauigkeit der eingestellten und detektierten Wellenlänge wird vom Hersteller auf $\pm 1,5$ nm angegeben.

Zur Aufnahme eines Fluoreszenzanregungsspektrums wird die Anregungswellenlänge variiert, während bei konstanter Emissionswellenlänge detektiert wird. Umgekehrt wird die Emissionswellenlänge variiert während bei konstanter Wellenlänge angeregt wird, um das Emissionsspektrum zu erhalten.

Fluoreszenzlebensdauermessungen

Um den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz zu messen, wurden die Proben mit einem kurzen (< 500 ps) UV-Laserpuls eines N_2 -Laser bei 337,1nm angeregt, das resultierende Fluoreszenzlicht mittels eines Linsenaufbaus gesammelt und durch einen Monochromator spektral zerlegt, um die Fluoreszenzabklingkurven für diskrete Fluoreszenzübergänge messen zu können. Die Detektion des Lichtes erfolgte mit einem hochempfindlichen Photomultiplier (Abb. 3.6).

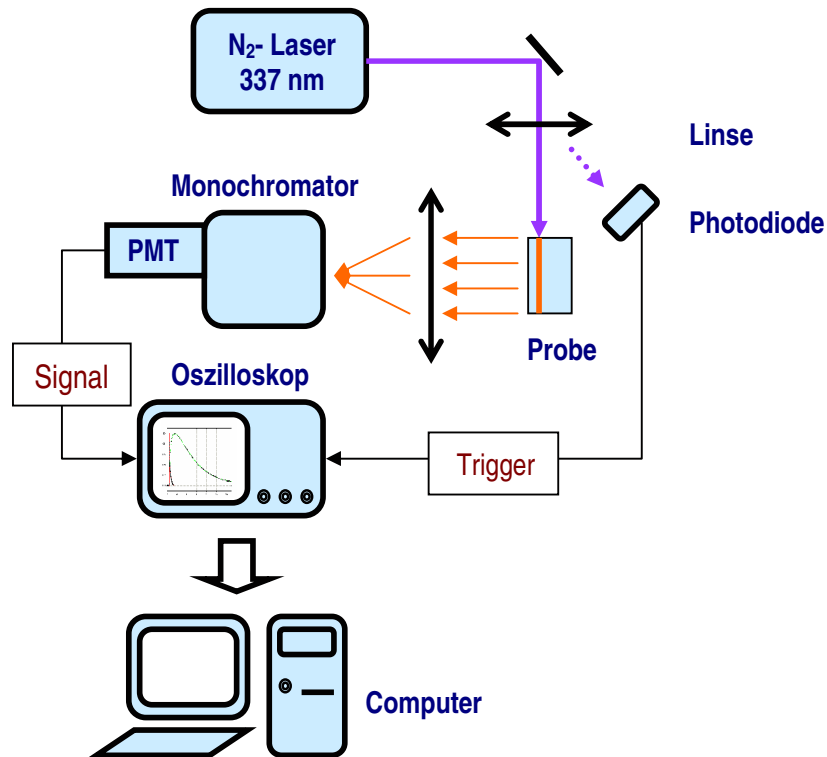


Abb. 3.6: Versuchsaufbau zur Messung des Fluoreszenzabklingverhaltens /6/.

Absorptionsmessungen:

Je nach optischer Dichte der Gläser wurden aus diesen planparallel polierte Proben von 2 und 10 mm Dicke angefertigt (Abb.3.2). Die Messungen erfolgten mit einem UV/VIS/NIR-Spektrometer SHIMADZU UV-3101PC im Wellenbereich von 190-3200 nm mit Luft als Referenz. Für die weitere Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte eine Korrektur mit dem jeweiligen Grundglasspektrum gleicher Dicke. Die Spektren wurden anschließend einer Bandenanalyse unterzogen, um die E/d-Werte der einzelnen Banden zu bestimmen.

Thermoanalyse (DTA) und Dilatometrie:

Die Transformationstemperatur T_g wurde mit der Differenzthermoanalyse (DTA) bestimmt. Dazu wurde eine fein gemörserte Glasprobe in einem Pt-Tiegel mit 10K/min aufgeheizt und kalorimetrisch vermessen. Diese Untersuchung gibt zusätzlich über eventuelle Kristallisationseffekte der Gläser Auskunft. Für diese Gläser gab die DTA keine deutlich auswertbaren Ergebnisse, so dass der T_g auch dilatometrisch bestimmt wurde. Da der T_g über die Ausdehnung ermittelt wird, erhält man auf diese Weise auch den Wert des linearen

thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5K/min für dilatometrische Messungen.

Bestimmung der Dichte:

Die Dichte der Gläser wurde nach dem Archimedischen Prinzip bestimmt. Ein etwa 1cm³ großer polierter Glaswürfel wurde in Luft sowie unter destilliertem Wasser gewogen. Die Waage zeigt unter Verrechnung des Auftriebs die Dichte der Probe an.

Messungen von optischen Konstanten:

Die optischen Konstanten der Gläser wurden mit einem Pulfrich-Refraktometer (Zeiss PR 2) gemessen. Die Abbezahl kann aus den experimentell gewonnenen Daten errechnet werden.

$$V_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_c}$$

Wellenlängen: $e = 546,07$ nm Hg (grün)

$F' = 479,99$ nm Cd (blau)

$c' = 643,85$ nm Cd (rot)

Röntgendiffraktometrie:

Die Messungen wurden im Winkelbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis 60° mittels eines Siemens D5000 Diffraktometers durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch Vergleich mit der JCPDS-Datei.

Infrarotreflexionsmessungen:

Die Messungen wurden mit einem IR-Spektrometer in Reflexion an polierten Oberflächen im Winkel von 45° mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt.

Schneiden, Schleifen und Polieren:

Zum Schneiden wurden Diamantsägen in verschiedenen Ausführungen verwendet. Zum Schleifen wurde Korundpulver mit Größen $200 \text{ }\mu\text{m}$ bis $10 \text{ }\mu\text{m}$, zum Polieren Diamantemulsionen mit der Korngröße $1 \text{ }\mu\text{m}$ benutzt. Kristallisierte Proben wurden bei Bedarf vor der Bearbeitung in Epoxidharz eingebettet, um die geeignete Probengeometrie zu erhalten.

Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie:

Das Kohleabdruckverfahren (Replika-Technik): Eine senkrechte Kohlebedampfung einer Bruchfläche oder einer polierten Proben-Oberfläche erzeugt einen dünnen, äußerst temperaturbeständigen, elektronen- sowie chemisch und physikalisch beständigen amorphen Abdruckfilm. Ein Eintauchen des Präparates in Wasser oder eine Behandlung mit verdünnter Flusssäure lässt sich das Kohlehäutchen abheben und aufschwimmen, so dass es nach dem Trocknen für die Untersuchung im Mikroskop vorbereitet werden kann.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Proben wurden nach dem Aufkleben auf einem Objektträger auf 150 µm geschliffen und dann mit einem Ultraschallbohrer (GATAN601) in Form von 3 mm Scheiben vom Objektträger getrennt. Elektronentransparenz wurde durch Dimpeln (GATAN 656) und Ionenätzen (Bal-Tec Res010) erreicht.

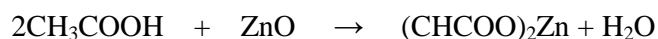
Rasterelektronenmikroskopie:

Bei groberen Strukturen wurden die elektronenmikroskopischen Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 940a aufgenommen. Die Elektronenstrahlmikroanalyse erfolgte energiedispersiv mit einem Röntgenspektrometer eXL 10 (Oxford Instruments) oder wellenlängendispersiv mit einem WDX-3PC (Microspec).

Transmissionselektronenmikroskopische Bilder sind mit einem 200 kV Transmissionselektronenmikroskop (HITACHI H-8100) aufgenommen worden. Mikroanalysen wurden hier mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (Link Isis) durchgeführt.

Säurebeständigkeit:

Al₂O₃ und SiO₂ in der Glasstruktur werden kaum durch CH₃COOH-Lösung angegriffen. ZnO wird jedoch durch Essigsäure gelöst:



Aus diesem Grund könnte die Glasoberfläche durch CH₃COOH-Behandlung korrodieren.

Mit zunehmender Oberflächenkorrosion würde auch die Lichtstreuung des Glases verstärkt und die Transmission des Glases vermindert. Durch Bestimmung der Transmissionsänderung der Glasproben durch Säureeinwirkung kann die Säurebeständigkeit des Glases definiert werden.

Dazu werden die Glasproben 0,1N Essigsäure Lösung ausgesetzt. Je nach Stärke und Dauer des Säureangriffes wird das Glas in Säurebeständigkeitsklassen eingeteilt [36/].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Allgemeine physikalischen Eigenschaften der untersuchten Gläser

Die genaue Zusammensetzung und die verschiedenen Eigenschaften der Gläser wurden mit einer Vielzahl von Methoden untersucht.

In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der untersuchten Gläser zusammengefasst. Mit zunehmendem ZnO-Gehalt (ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6) steigen Dichte und Brechzahl der Gläser. Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt (ZAS5A, ZAS5 und ZAS5C) sinken die Dichte und Brechzahl. Die Abbesche Zahl sinkt mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt oder abnehmendem ZnO-Gehalt. Die Säurebeständigkeit der Gläser liegt generell in der Klasse 1, ist also sehr hoch. Die Gläser werden praktisch nicht durch Essigsäure angegriffen [36].

Mit Zusatz von ZrO_2 ändert sich T_g der Gläser kaum. Die Dichte und Brechzahl steigen mit zunehmendem ZrO_2 -Gehalt an.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient aller untersuchten Gläser liegt bei knapp $40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Glas	Physikalische Eigenschaften				
	T_g $\pm 5 \text{ (}^\circ\text{C)}$	Dichte $\pm 0,01$ (g/cm^3)	Brechzahl (n_e) $\pm 0,0001$	Abbesche Zahl (v_e) $\pm 0,5$	α $(100\text{-}400^\circ\text{C})$ (10^{-7} K^{-1})
ZAS1	705	3,24	1,6135	51	36
ZAS4	700	3,42	1,6331	50	39
ZAS5 [A]	690	3,53	1,6630	47	38
ZAS6	685	3,64	1,6681	47	39
ZAS5B	700	3,47	1,6426	49	40
ZAS5C	700	3,41	1,6367	50	36
BZ2	700	3,53	1,6542	48	43
BZ3	700	3,54	1,6533	48	43
BZ4	700	3,56	1,6614	47	45

Tabelle 4.1: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Gläser

4.2. Charakterisierung der undotierten Gläser und Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6

4.2.1. Zusammensetzungen

Wie im Kapitel 3 beschrieben, wurden zunächst die Zusammensetzungen ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 ausgewählt.

	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mol%
Glas				
ZAS1	35	10	55	100
ZAS4	40	10	50	100
ZAS5	45	10	45	100
ZAS6	50	10	40	100

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6.

Das Phasendiagramm (Abb. 3.1) zeigt die Lage dieser Gläser im System ZnO-Al₂O₃-SiO₂. Der Al₂O₃-Gehalt ist konstant bei 10 Mol%, SiO₂ wird durch ZnO ausgetauscht.

Die Gläser können bei relativ niedriger Temperatur erschmolzen werden. Die Schmelztemperatur liegt ungefähr bei 1450°C.

Bei relativ hohem ZnO-Gehalt in der Zusammensetzung können sich durch Tempern leicht Willemit-Kristalle (Zn₂SiO₄) bilden.

4.2.2. DTA-Ergebnisse

Durch DTA-Messungen kann man T_g des Glases bestimmen und exotherme Peaks der Kristallisation erkennen. Die Messungen haben gezeigt, dass T_g für alle Gläser um 700°C liegt. Außerdem sind exotherme Peaks bei ca. 910°C zu erkennen (Abb. 4.1). Beide Temperaturen sinken mit zunehmendem Zinkgehalt, gleichzeitig verstärkt sich der exotherme Peak. Dies deutet auf verstärkte Kristallisation hin.

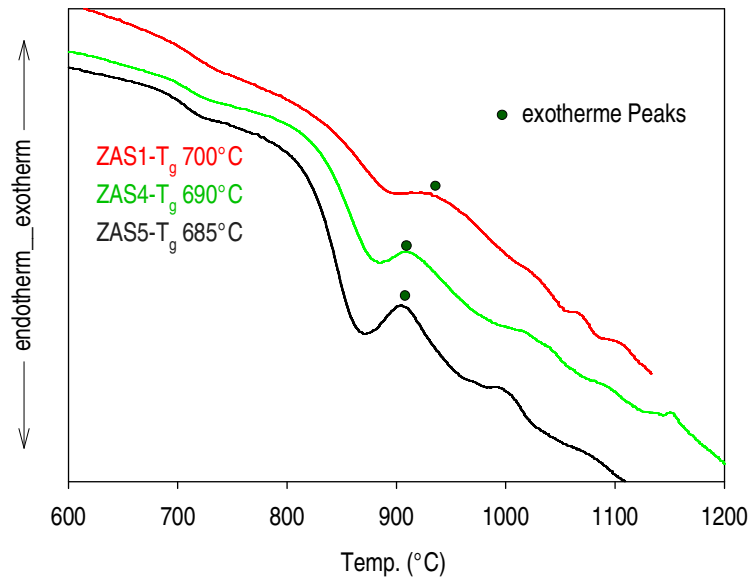


Abb. 4.1: Differenzthermoanalyse beim Aufheizen (10K/min) der Gläser.

Der exotherme Peak steigt mit zunehmendem Zinkgehalt.

In den DTA-Kurven sind Kristallisationspeaks bei 910°C zu erkennen. Welche Kristalle hierbei gebildet werden, ist aber noch unklar. Um die Kristalle zu bestimmen, wurden die undotierten Gläser bei 950°C für 3 Stunden getempert (einstufige Temperung). Dabei sind die Proben sehr gut kristallisiert.

4.2.3. XRD-Ergebnisse

Abbildung 4.2 zeigt die Röntgenuntersuchungen der getemperten Proben ZAS1, ZAS4 und ZAS5.

Die Röntgenreflexe (Abb. 4.2) zeigen, dass in allen Proben hauptsächlich Willemite-Kristalle gebildet werden. Die Peaks des Willemites sind größer, wenn das Glas mehr ZnO in der Zusammensetzung enthält.

Um die Kristallreflexe zu überprüfen, wurden zusätzlich auch Willemite und Gahnite durch Sinterung hergestellt. Dazu wurde für Willemite ein Gemenge im Molverhältnis $2\text{ZnO}:1\text{SiO}_2$ hergestellt, zu Tabletten gepresst und bei 1300°C für 2 Stunden gesintert. Für Gahnite wurde die Zusammensetzung $1\text{ZnO}:1\text{Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Das Gemenge wurde bei 1300°C für 2

Stunden gesintert dann gemahlen. Die gesinterten Pulver wurden zu Tabletten gepresst und nochmals bei 1550°C für 2 Stunden gesintert.

Die so erhaltenen Proben wurden zum Vergleich ebenfalls mit XRD untersucht (Abb. 4.3).

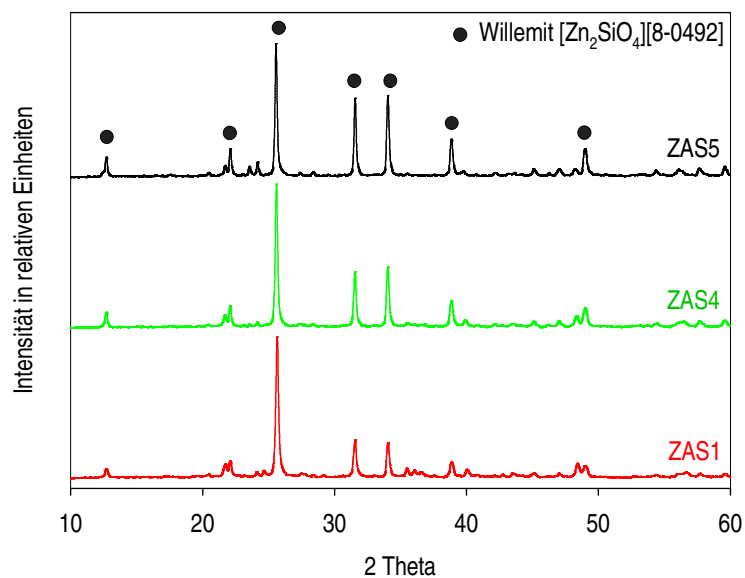


Abb. 4.2: XRD der undotierten Gläser ZAS1, ZAS4 und ZAS5 (Temperung: 950°C/3h).

Die Hauptkristallphase ist Willemite.

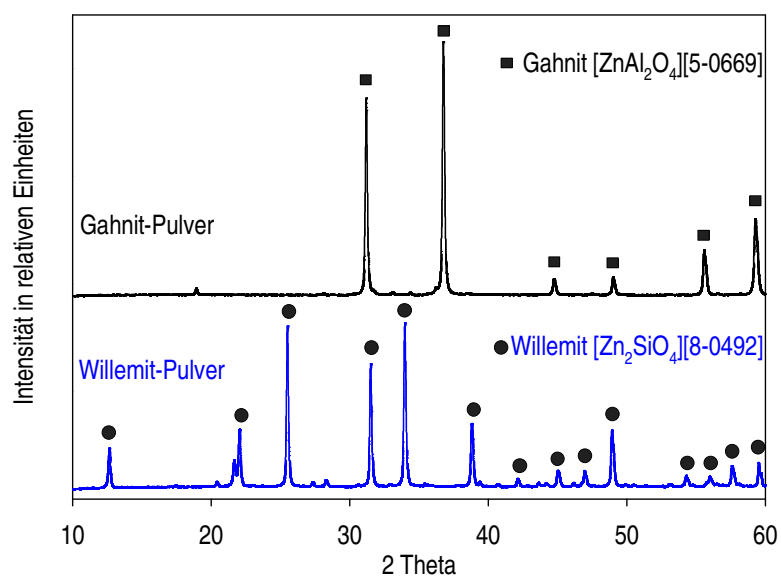


Abb. 4.3: XRD von Gahnit- und Willemite-Pulvern.

4.2.4. Absorptionsmessungen

Abbildung 4.4 zeigt die Absorptionsspektren der Gläser ZAS1 und ZAS5. Für ZAS5 zeigt sich kein Unterschied in der Absorption zwischen abgepresstem Glas und in einen Block gegossenen Glas. Bei ZAS1 ist die Absorption der in einen Block gegossenen Gläser (langsame Abkühlung) wesentlich größer als die der abgepressten Gläser, obwohl mit dem bloßen Auge kein Unterschied zwischen den Proben zu erkennen ist. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten als Ursache dieses Effektes eine Mikrophasentrennung.

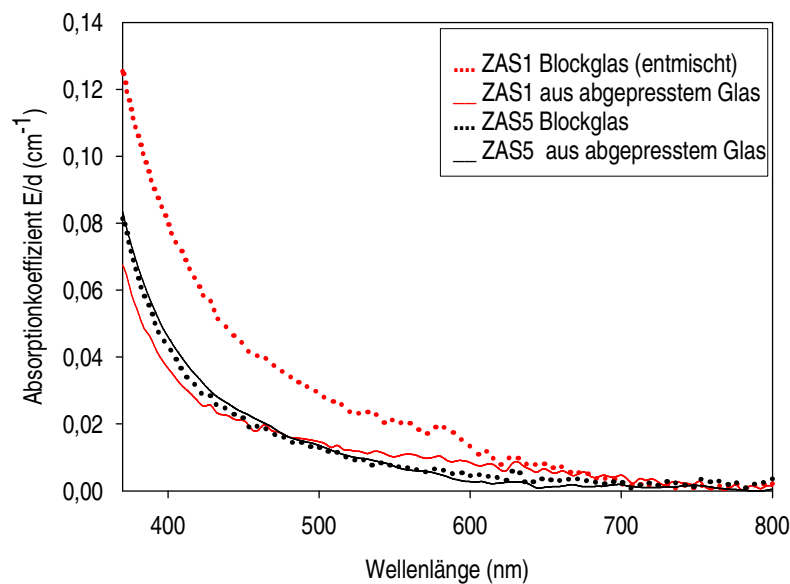


Abb. 4.4: Vergleich zwischen Absorptionsspektren von abgepressten und in einen Block gegossenen Gläsern anhand ZAS1 und ZAS5.
ZAS1-Blockglas zeigt eine stärkere Absorption als die anderen Glasproben.

4.2.5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Replika-Technik)

Abbildung 4.5 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von in einen Block gegossenen ZAS1- (a) und ZAS5-Glas (c) und abgepresstem ZAS1-Glas (b). Das ZAS1-Blockglas (a)

zeigt starke Entmischung, das abgepresste ZAS1-Glas (b) entmischt jedoch kaum. Die Entmischung im ZAS5-Glas (c) ist deutlich geringer als im ZAS1-Glas.

Energiedispersive Messungen zeigen, dass es sich bei den Tröpfchen um SiO_2 -reiche Ausscheidungen handelt. Die Dimension der Tröpfchen beträgt ungefähr 40 nm. Die verbleibende Matrixphase ist ZnO- und Al_2O_3 -reich.

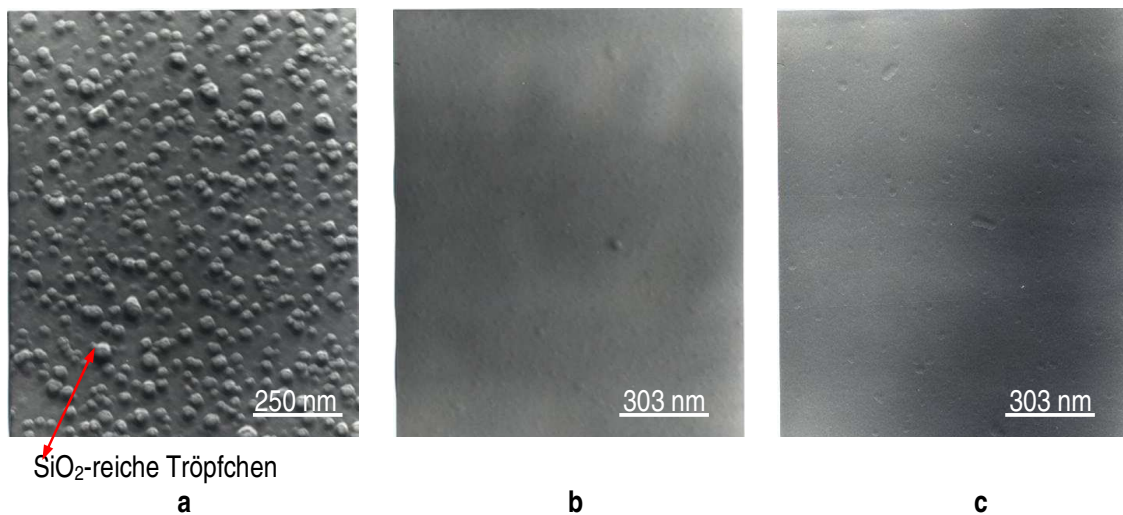


Abb. 4.5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Glasproben:

- a** ZAS1 aus Blockglas: Ausscheidung von SiO_2 -reichen Tröpfchen (Entmischung)
- b** ZAS1 aus abgepresstem Glas: kaum Entmischung
- c** ZAS5 aus Blockglas: kaum Entmischung

4.2.6. Anregungs- und Emissionsspektrum von undotierten Gläsern (von Zn^{2+})

Die untersuchten Gläser besitzen hohe ZnO-Gehalte. Zn^{2+} hat eine d^{10} -Elektronenkonfiguration. Es absorbiert stark im UV durch Charge-Transfer-Elektronenübergänge und kann im ultravioletten bis blauen Spektralbereich fluoreszieren [6].

Deshalb wurde das Anregungs- und Emissionsspektrum von Zn^{2+} gemessen.

Die Abbildung 4.6 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Zn^{2+} in ZAS4- (40 Mol% ZnO) und ZAS5-Glas (45 Mol% ZnO). Die Spektren zeigen die typischen Fluoreszenzanregungs- und Emissionsbanden bei 266 nm (Anregung) und 370 & 480 nm (Emission). Mit zunehmendem ZnO-Gehalt steigt die Fluoreszenz an. Trotzdem ist sie

vergleichsweise schwach. Da aber Sm^{3+} bei 402 nm stark absorbiert, ist ein Energietransfer von Zn^{2+} zu Sm^{3+} wahrscheinlich.

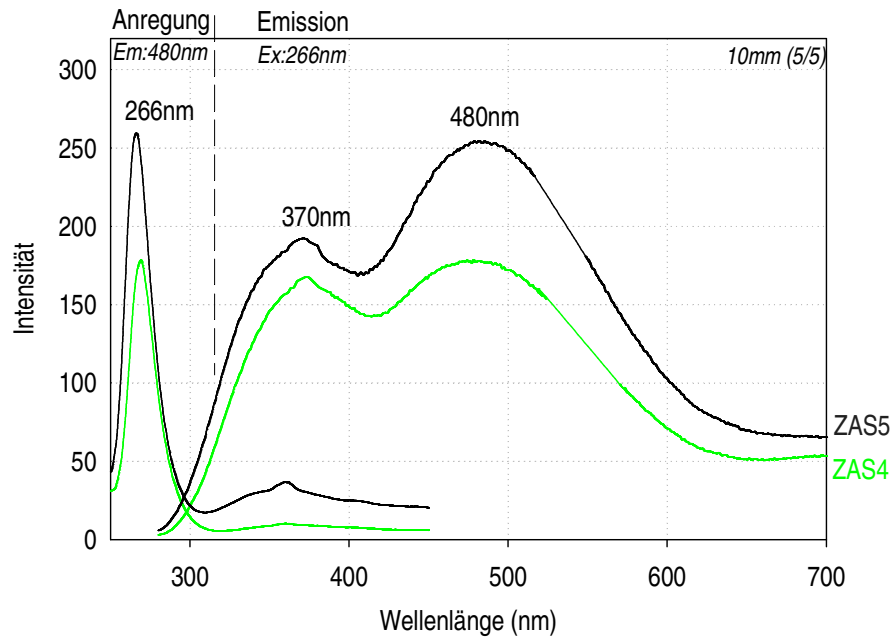


Abb. 4.6: Anregungs- und Emissionsspektren von Zn^{2+} in den Gläsern ZAS4 und ZAS5.
Das Glas mit höherem Zinkgehalt (ZAS5) hat eine stärkere Fluoreszenz.

4.3. Charakterisierung der Sm^{3+} -dotierten Gläser und Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6

4.3.1. Dotierte Gläser

Die Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 wurden mit 10^{19} und $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotiert. Die Herstellung der Gläser erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Wieder wurden abgepresste Gläser und in einen Block gegossene Gläser hergestellt.

Alle abgepressten Gläser zeigen weder Entmischung noch Kristallisation und sind transparent.

ZAS1-Blockglas zeigt etwas Trübung auf der Oberfläche. ZAS6-Blockglas kristallisiert teilweise auf der Oberfläche. ZAS4- und ZAS5-Blockglas sind weder kristallisiert noch getrübt.

Die Gläser mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ sind farblos, die mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ sind leicht gelblich.

4.3.1.1. Der Effekt von Sm^{3+} auf die Absorption der Gläser

Die Abbildung 4.7 zeigt die charakteristische Absorption von Sm^{3+} im ZAS5-Glas. Die UV-Kante liegt ungefähr bei 300 nm. Zusätzlich erkennt man Absorptionsbanden von Sm^{3+} . Die Größe dieser Absorptionsbanden steigt mit zunehmender Sm^{3+} -Konzentration. Bei einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ sieht man die stärksten Absorptionsbanden besonders gut. Sie liegen bei 344, 361, 375, 402 und 475 nm. Die größte Absorptionsbande liegt bei 402 nm. Bei dem Glas mit der Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ sind die Absorptionsbanden erwartungsgemäß um den Faktor 10 schwächer.

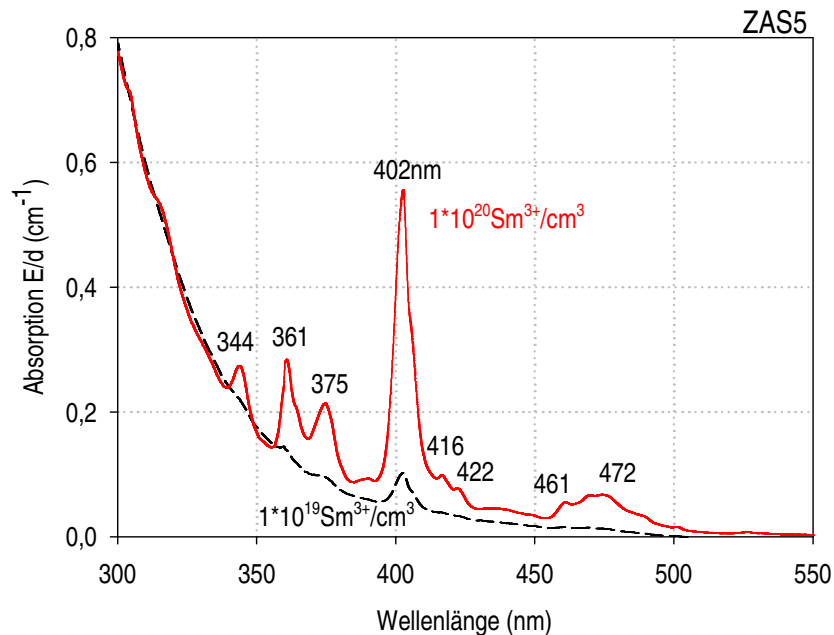


Abb. 4.7: Effekt von Sm^{3+} auf die Absorption der ZAS5-Gläser im UV-VIS-Bereich.

Die Absorptionsbanden des Glases mit der Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ sind sehr deutlich. Die größte Absorptionsbande liegt bei 402 nm.

4.3.1.2. Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in Gläsern

Die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren der Gläser mit einer Dotierung von $10^{19} \text{Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ (Abb. 4.8) wurden anhand von 2-mm-dicken, planparallel polierten Proben (siehe Abb. 3.2) aufgenommen. Dargestellt sind die Spektren von ZAS1-Glas (rote Kurven) und ZAS5-Glas (schwarze Kurven).

Die gestrichelten Kurven zeigen die Fluoreszenz der Proben aus abgepresstem Glas.

Die kontinuierliche Kurve zeigt die Fluoreszenz der Proben aus Blockglas.

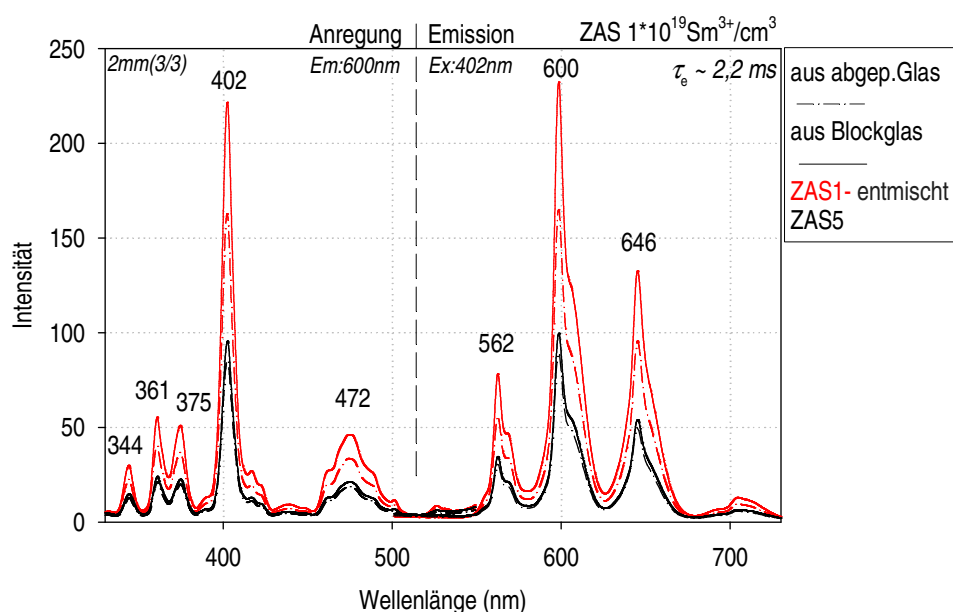


Abb. 4.8: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Gläsern ZAS1 & ZAS5 mit $10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$. Das entmischte ZAS1-Blockglas zeigt eine stärkere Fluoreszenz als die anderen Glasproben.

Die größte Fluoreszenzanregungsbande und die größte Emissionsbande liegen für alle Proben bei 402 nm und 600 nm.

Die Fluoreszenzintensität hängt von der Zusammensetzung des Glases ab. Die stärkste Fluoreszenz hat ZAS1-Glas mit dem geringsten ZnO- und höchsten SiO_2 -Gehalt. Außerdem ist bei diesem Glas die Fluoreszenzintensität der abgepressten Probe deutlich kleiner als die der Blockglasprobe. Wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, zeigt die ZAS1-Blockglasprobe Entmischung. Dies könnte die Ursache für die gesteigerte Fluoreszenzintensität sein.

ZAS5-Glas hat im Allgemeinen eine geringere Fluoreszenzintensität, aber zwischen Blockglas und abgepresstem Glas gibt es bei dieser Zusammensetzung kaum einen Unterschied. Die Fluoreszenz von ZAS4 liegt zwischen ZAS1 und ZAS5 (nicht gezeigt). Die Fluoreszenz von ZAS6 ist ungefähr genauso groß wie die von ZAS5 (nicht gezeigt). Aber die Fluoreszenz von ZAS6 kann nur schlecht mit den anderen Gläsern verglichen werden, da in ZAS6 teilweise Willemit in Form von großen Kristallen kristallisiert.

Die Abbildung 4.9 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$.

Die Fluoreszenzintensität der Gläser mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ ist größer als die der Gläser mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, aber nicht um den Faktor 10, d. h. es tritt bereits Konzentrationslöschen auf.

Wieder zeigt ZAS1 aus Blockglas die stärkste Fluoreszenz. Bei ZAS1-Glas ist die Fluoreszenzintensität der Probe mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ ungefähr 3 mal größer als die der Probe mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Bei ZAS5-Glas ist das Verhältnis ungefähr 4,5 zu 1.

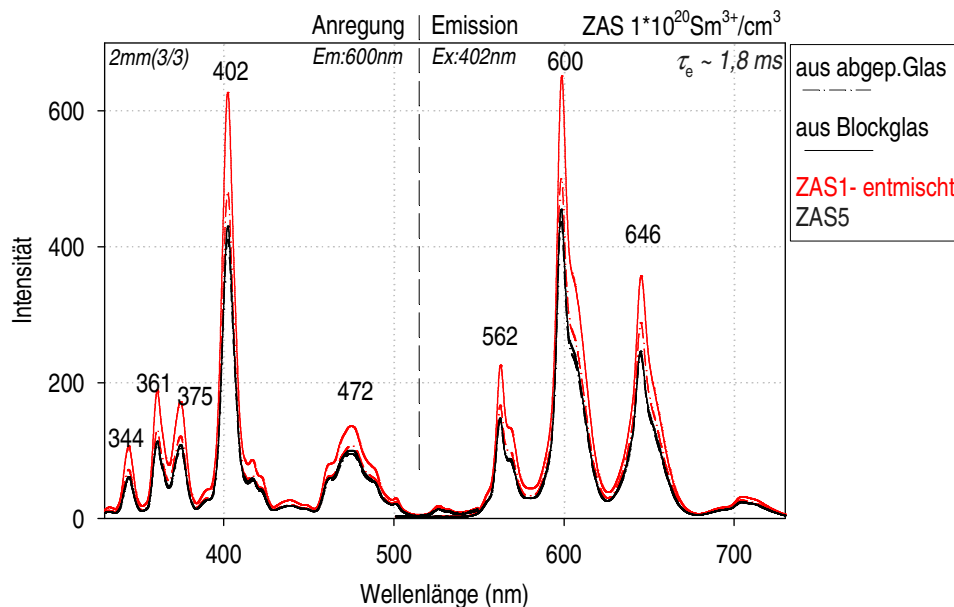


Abb. 4.9: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Gläsern ZAS1 & ZAS5 mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Das entmischte ZAS1-Blockglas zeigt eine stärkere Fluoreszenz als die anderen Glasproben.

4.3.1.3. Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauer der Gläser mit verschiedenen Dotierungen wurde gemessen. Die Abbildung 4.10 stellt die Fluoreszenzabklingkurven für 10^{19} und 10^{20} Sm^{3+} -dotierte ZAS-Gläser dar.

Diese Messungen zeigen, dass die Fluoreszenzlebensdauer nicht wesentlich von der Zusammensetzung der Gläser abhängt. Trotzdem hat das Glas mit hohem SiO_2 -Gehalt (ZAS1) eine etwas größere Fluoreszenzlebensdauer.

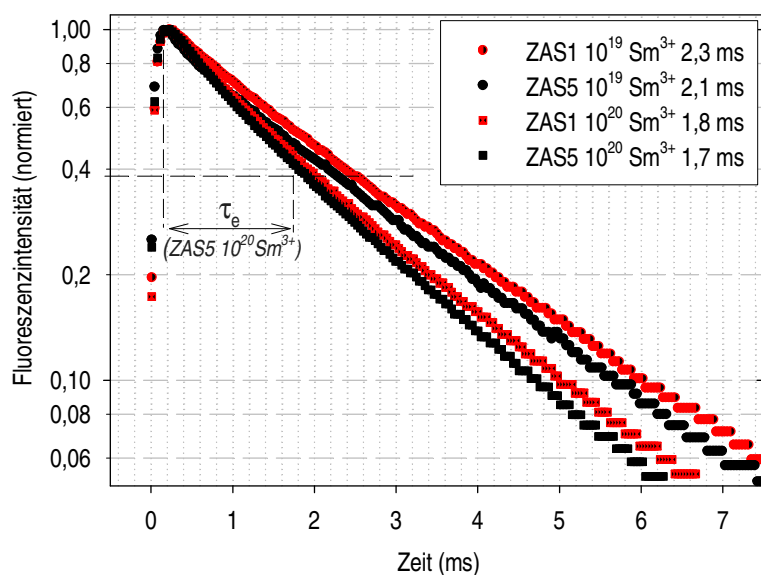


Abb. 4.10: Fluoreszenzabklingkurven für dotierte ZAS-Gläser bei jeweils

zwei Dotierungskonzentrationen von Sm^{3+} .

Die Zusammensetzung des Glases hat kaum Einfluss auf Lebensdauer τ_e .

Die Lebensdauer τ_e bei den Gläsern liegt zwischen 2,3 und 1,7 ms und hängt von der Sm^{3+} -Konzentration ab. Mit Zunahme der Dotierungskonzentration von Sm^{3+} im Glas verringert sich die Lebensdauer. Die Ursache hierfür sind Energietransferprozesse zwischen den Sm^{3+} -Ionen, welche zu einem Fluoreszenzlöschen (Quenching) und einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer führen.

4.3.1.4. DTA-Ergebnisse

Die Abbildung 4.11 zeigt die Messkurven der Differenzthermoanalyse (DTA) der 10^{20} Sm^{3+} -dotierten Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6. $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen circa 1 Ma%. Es erscheinen deutliche Unterschiede zu den Messungen der undotierten Gläser (Abb. 4.1). Die dotierten Gläser haben einen höheren T_g und stärkere Kristallisationspeaks von Willemite und Gahnit als die undotierten Gläser.

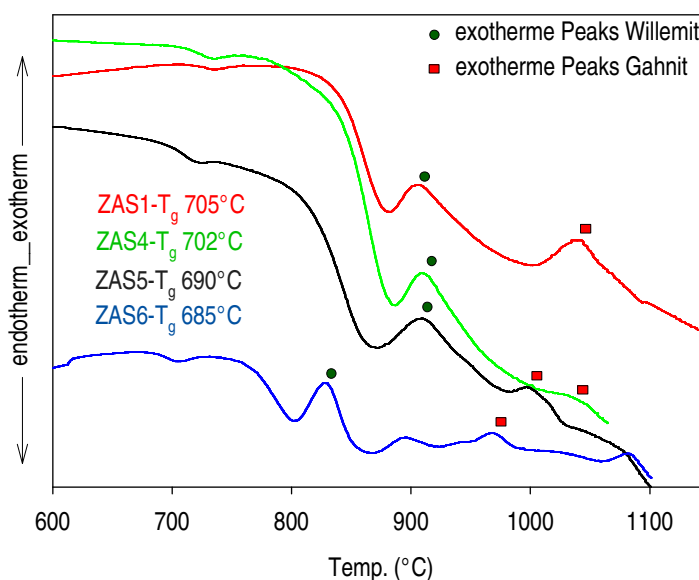


Abb. 4.11: Differenzthermoanalyse der Gläser ZAS1-ZAS6 ($10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$) beim Aufheizen (10K/min). Die Gläser mit Sm_2O_3 -Zusatz haben stärkere exotherme Peaks.

4.3.2. Sm^{3+} -dotierte Glaskeramiken

Ein wesentlicher Aspekt der Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Kristallisation auf die physikalischen Eigenschaften der Glas- & Glaskeramikproben.

Deshalb wurden die Glasproben bei 950°C, 1050°C und 1120°C für 3 Stunden (einstufige Temperung) getempert.

4.3.2.1. Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} im getemperten Glas

4.3.2.1.1. Temperung bei 950°C

Röntgenuntersuchungen

Die Glasproben wurden bei 950°C für 3 Stunden getempert und dann die Röntgenreflexe untersucht.

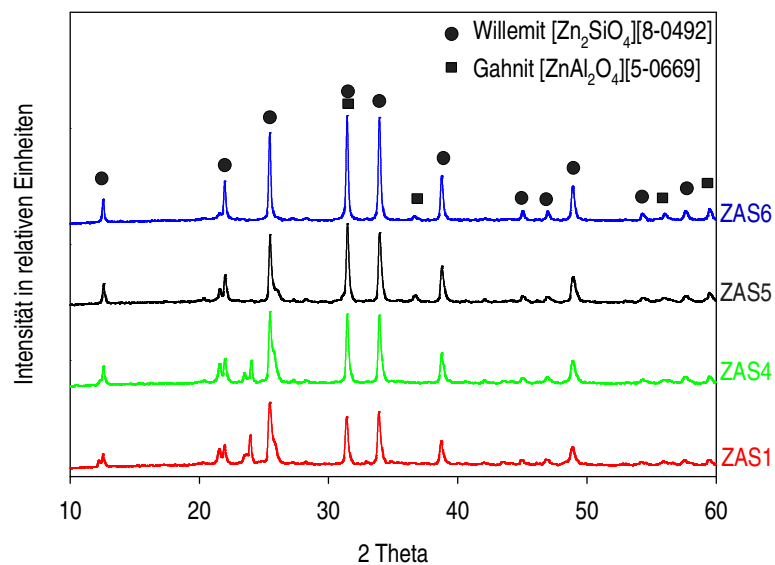


Abb. 4.12: XRD der Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6

($10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$, Temperung: 950°C/3h).

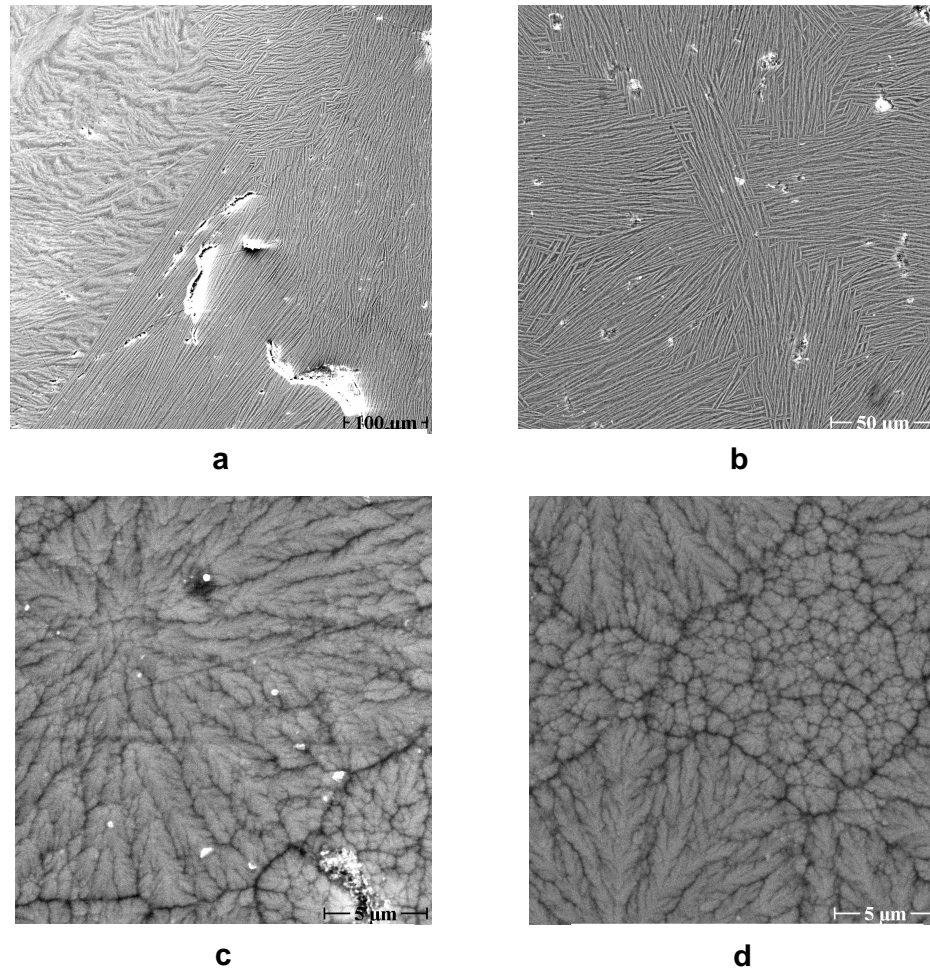
Die Hauptkristallphase ist in allen Proben Willemite.

Die Röntgenuntersuchungen (Abb. 4.12) zeigen Willemite als Hauptkristallphase in allen Proben und zusätzlich unbekannte Kristallreflexe in ZAS1, ZAS4. Abgebildet sind nur die Messkurven der Blockgläser. Die Röntgendiffraktogramme der abgepressten Proben zeigen kaum Unterschiede (nicht gezeigt).

Für ZAS5 und ZAS6 zeigen sich stärkere Kristallreflexe von Willemite als für ZAS1 und ZAS4.

REM-Aufnahmen

Die Morphologie der ausgeschiedenen Kristalle wurde mittels Rasterelektromikroskopie an polierten Oberfläche untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die Aufnahmen der Glaskeramiken ZAS1 und ZAS6 nach der Temperung bei 950°C für 3 Stunden.



*Abb. 4.13: REM-Aufnahmen der Glaskeramiken ZAS1 und ZAS6
($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: 950°C/3h).*

a ZAS1-Blockglas: nadelförmige und dendritische Kristalle

b abgepresstes ZAS1-Glas: nadelförmige Kristalle

c ZAS6-Blockglas: dendritische Kristalle

d abgepresstes ZAS6-Glas: dendritische Kristalle

Die Kristalle in der ZAS1-Probe aus abgepresstem Glas sind als Nadeln und in der ZAS1-Probe aus Blockglas als Nadeln und als dendritische Kristalle gewachsen. Beide ZAS6

Proben zeigen gleich starke Kristallisation als dendritische Kristalle. Allgemein kristallisieren die Proben durch Temperung sehr stark. Es verbleibt nur wenig Restglasphase.

Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz der Proben

In Abbildung 4.14 sieht man die Anregungs- und Emissionsspektren der Glaskeramiken ZAS1 und ZAS5 mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ nach Temperung bei 950°C für 3h. Die Fluoreszenz der Glaskeramiken ist stärker als die der Grundgläser.

Die Änderung der Fluoreszenzintensität ist abhängig von der Zusammensetzung des Glases. Bei der ZAS1- und ZAS4-Glaskeramik (nicht gezeigt) steigt die Fluoreszenzintensität nicht stark. Sie ist nur ungefähr 1,5 mal größer als die des Grundglases. Bei der ZAS5- und ZAS6-Glaskeramik steigt die Fluoreszenzintensität sehr stark und ist ungefähr 4 mal größer als die des Grundglases.

Die Ursache der höheren Fluoreszenz ist eventuell die Streuung an kleinen Kristallen und die lokale Erhöhung der Sm^{3+} -Konzentration (siehe Kapitel 4.6).

Ein weiterer interessanter Effekt ist die relative Verstärkung der Fluoreszenzbande bei 646 nm gegenüber den Banden bei 562 und 600 nm. Sie ist in Glaskeramiken größer als im Glas.

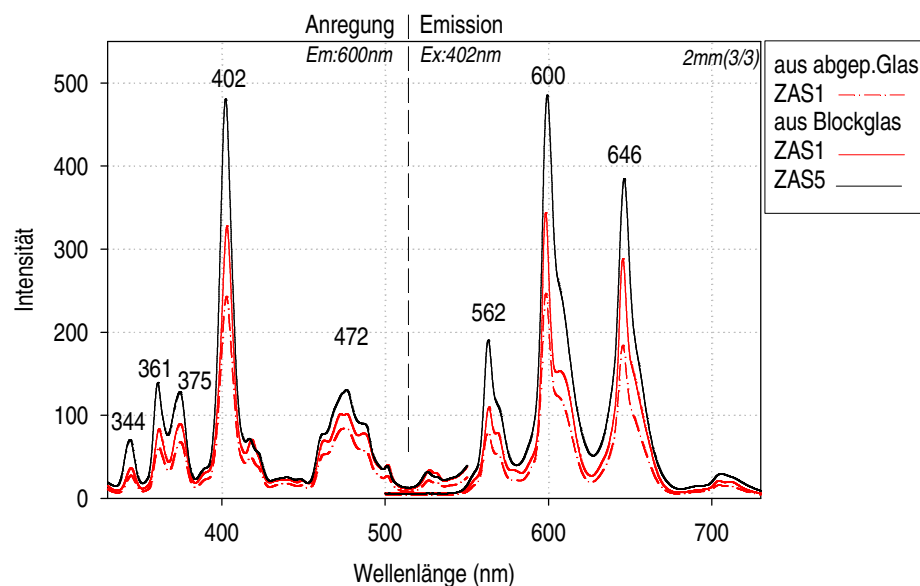


Abb. 4.14: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Glaskeramiken ZAS1 & ZAS5 ($10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: $950^\circ\text{C}/3\text{h}$).

Durch Temperung bei 950°C für 3h nimmt die Fluoreszenzintensität zu.

In Abbildung 4.15 sieht man die Anregungs- und Emissionsspektren der Glaskeramiken ZAS1 und ZAS5 mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ nach Temperung bei 950°C für 3h. Die Fluoreszenzintensität dieser Glaskeramikproben ist generell kleiner als die der gleich getemperten Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ und sogar kleiner als die Fluoreszenz der Grundgläser. Die Fluoreszenz von ZAS5 fällt besonders stark.

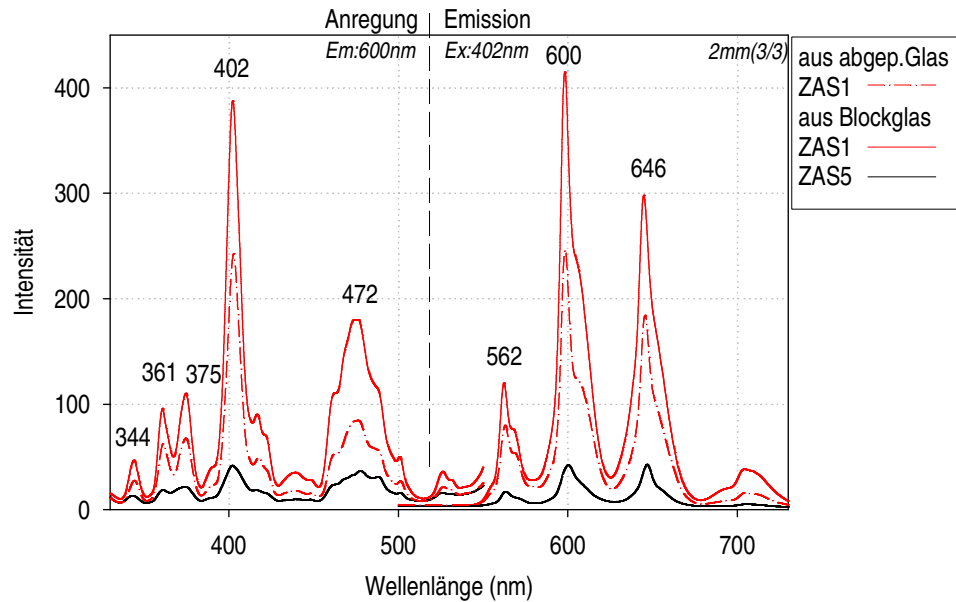


Abb. 4.15: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Glaskeramiken ZAS1 & ZAS5 ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: $950^\circ\text{C}/3\text{h}$).

Bei diesen Glasproben nimmt die Fluoreszenzintensität durch Temperung ab.

4.3.2.1.2. Temperung bei 1050°C

Röntgenuntersuchungen

Die Glasproben wurden bei 1050°C für 3 Stunden getempert. Die Abbildung 4.16 zeigt die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Glaskeramiken.

Die hauptsächliche Kristallphase ist Willemite. Die Reflexe von Gahnit sind nach dieser Temperung stärker als nach der Temperung bei 950°C . Zusätzlich erscheinen bei ZAS1, ZAS4 und ZAS5 Reflexe von Hoch-Quarz-Mischkristallen (MK). Die stärksten Hoch-Quarz-

MK-Reflexe zeigt ZAS1. Dies ist auch die Probe mit dem höchsten SiO₂-Gehalt. Bei der Probe mit dem höchsten ZnO-Gehalt (ZAS6) zeigen sich die stärksten Gahnit-Reflexe. Die Proben aus abgepressten Gläsern zeigen stärkere Kristallreflexe als die Proben aus Blockgläsern (nicht gezeigt). Generell kristallisieren ZAS5 und ZAS6 stärker als ZAS1 und ZAS4.

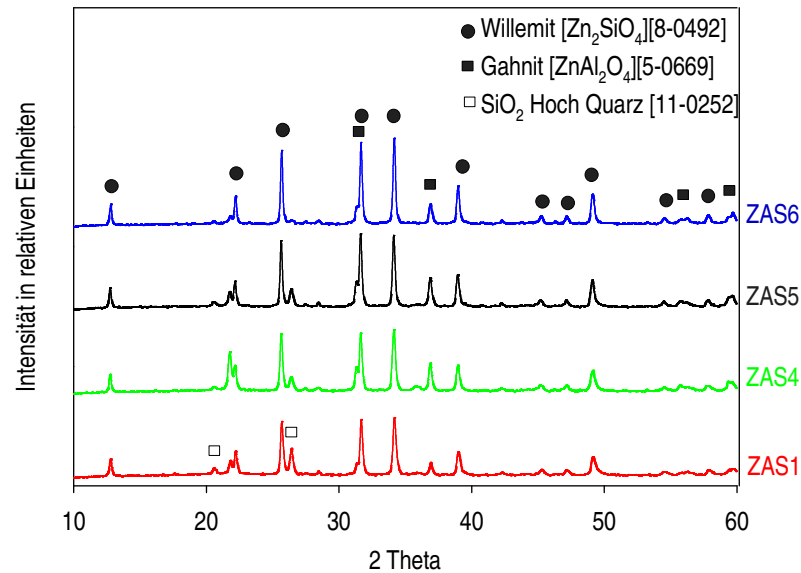


Abb. 4.16: XRD der Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6

($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$).

Die Hauptkristallphase in allen Proben ist Willemite, zusätzlich entstehen Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle.

REM-Aufnahmen

In Abbildung 4.17 sieht man die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von ZAS1- und ZAS6-Glaskeramiken aus Blockglas (Temperung: $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$).

In der ZAS1-Probe sehen die Kristalle aus wie Wolle. Die ZAS6-Probe zeigt eine unregelmäßige Kristallisation.

Die Temper-Temperatur beeinflusst stark die Morphologie der ausgeschiedenen Kristalle.

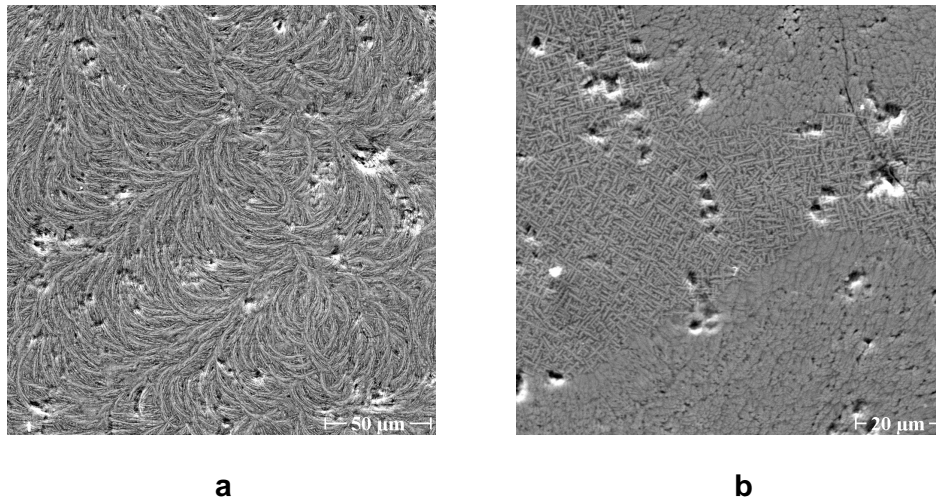


Abb. 4.17: REM-Aufnahmen der ZAS-Blockgläser ZAS1 und ZAS6

($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$).

a ZAS1: Die Morphologie der Kristalle ist wollähnlich (gebogene Kristalle).

b ZAS6: unregelmäßige Kristallisation.

Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz der Proben

In Abbildung 4.18 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Glaskeramiken mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ nach der Temperung bei 1050°C für 3h dargestellt.

Die Fluoreszenzintensität dieser Glaskeramiken ist kleiner als die der gleich dotierten Glaskeramiken nach der Temperung bei 950°C für 3h. Verantwortlich dafür ist die starke Kristallisation in diesen Proben. Stark kristallisierende Glaskeramiken haben wenig Restglasphase und große Kristalle. Somit wird das Anregungslicht an den Kristallen abgeblockt und weniger Sm^{3+} -Ionen in der verbleibenden Glasphase angeregt. Deshalb sinkt die Fluoreszenzintensität rapide mit zunehmender starker Kristallisation.

Die Fluoreszenzbande bei 646 nm ist nun sogar größer als die Bande bei 600 nm.

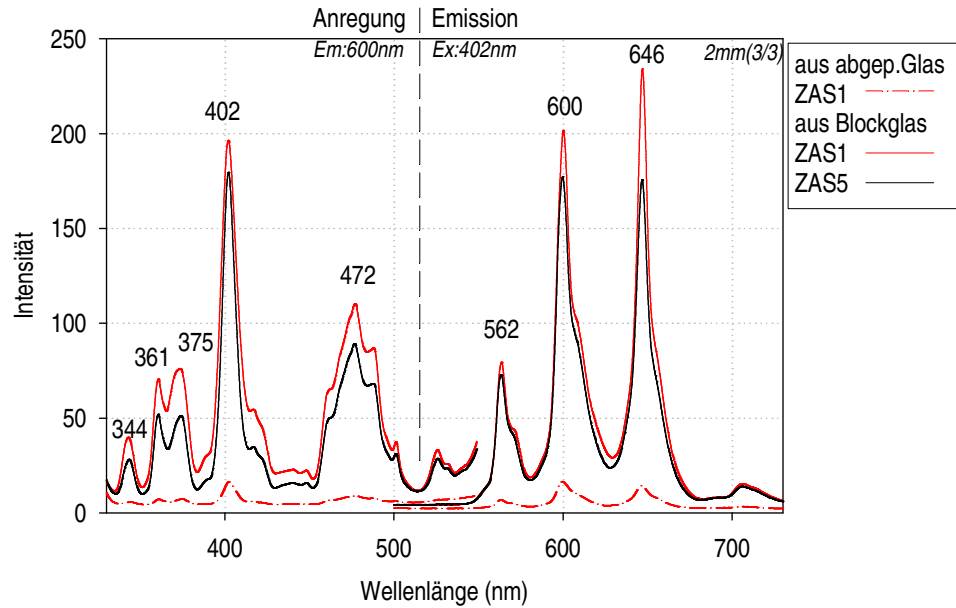


Abb. 4.18: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Glaskeramiken ZAS1 & ZAS5 ($10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ Temperung: $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$). Die Fluoreszenzintensität ist kleiner als die der gleich dotierten Glaskeramiken nach der Temperung bei 950°C für 3h.

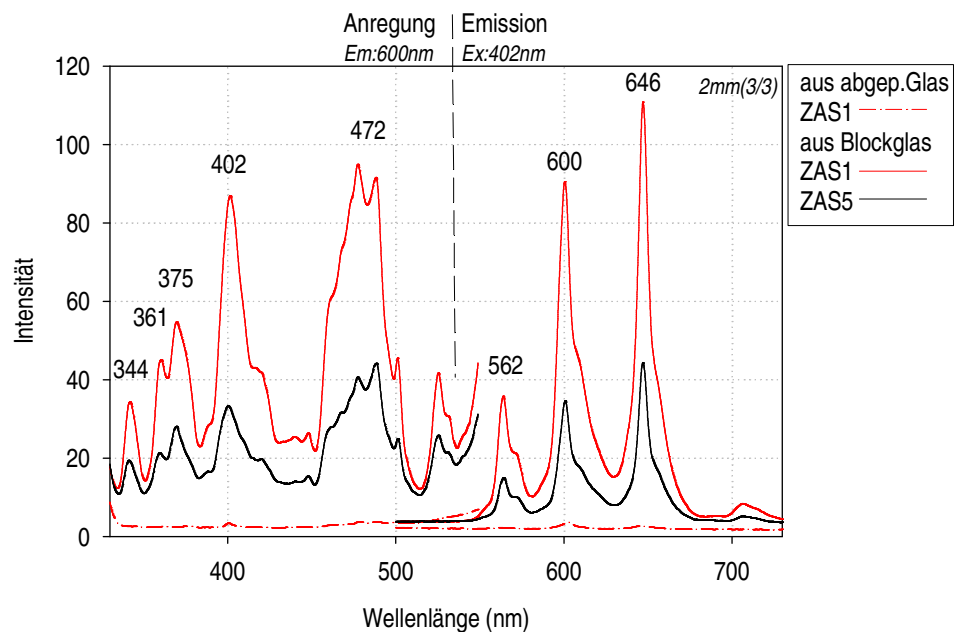


Abb. 4.19: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Glaskeramiken ZAS1 & ZAS5 ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$).

Die Fluoreszenzintensität ist wesentlich kleiner als die des Grundglases.

Die Abbildung 4.19 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der Glasproben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$ nach Temperung bei 1050°C für 3h.

Die Fluoreszenz dieser Proben ist nur noch sehr schwach. Die relativen Intensitäten der einzelnen Fluoreszenzbanden verhalten sich genauso wie in den 10^{19}Sm^{3+} -dotierten Glaskeramiken bei gleicher Temperung, obwohl die Intensitäten wesentlich kleiner sind (Abb. 4.18).

Zusätzlich wurde bei diesen Proben auch der zeitliche Fluoreszenzverlauf gemessen (vgl. Abschnitt 4.3.1.3). Die Fluoreszenzlebensdauern der Sm^{3+} -dotierten Glaskeramiken unterscheiden sich kaum von denen der Gläser. Sie liegen zwischen 2,2 ms ($10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$) und 1,8 ms ($10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$).

4.3.2.1.3. Temperung bei 1120°C

Röntgenuntersuchungen

Im nächsten Schritt wurden die Glasproben für 3 Stunden bei 1120°C getempert. Abbildung 4.20 zeigt die Röntgendiagramme der erhaltenen Glaskeramiken.

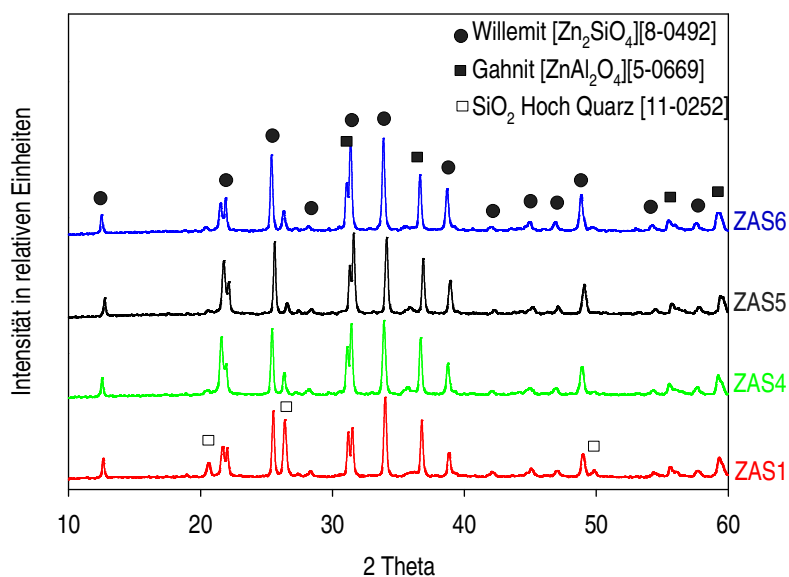


Abb. 4.20: XRD der Glaskeramiken ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6

($10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$, Temperung: $1120^\circ\text{C}/3\text{h}$). Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle kristallisieren stark in diesen Glaskeramiken.

Die Reflexe von Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristallen sind in diesen Proben noch größer als bei den bei 1050°C getemperten Proben. Die Reflexe von Willemit sind ungefähr gleich stark ausgeprägt. Allgemein kristallisieren die Gläser nach der Temperung bei 1120°C sehr stark.

Die Proben aus abgepressten Gläsern zeigen die gleichen Kristallreflexe wie die Proben aus Blockgläsern (nicht gezeigt).

REM-Aufnahmen

In Abbildung 4.21 sind die REM-Aufnahmen der Glaskeramiken ZAS1 und ZAS6 nach der Temperung bei 1120°C für 3 Stunden gezeigt.

In den Glaskeramiken ZAS1 mit relativ hohem SiO₂-Gehalt und ZAS6 mit relativ hohem ZnO-Gehalt zeigen sich unterschiedliche Morphologien der Kristalle.

Auf der REM-Aufnahme von ZAS1 sieht man kleinere Gahnit und größere Willemit Kristalle.

Die ZAS6-Glaskeramik ist sehr stark kristallisiert. Auf der REM-Aufnahme kann man die starke Willemit-Kristallisation erkennen. Die Größe der Kristalle beträgt hier ungefähr 4 µm. Es verbleibt kaum Restglasphase.

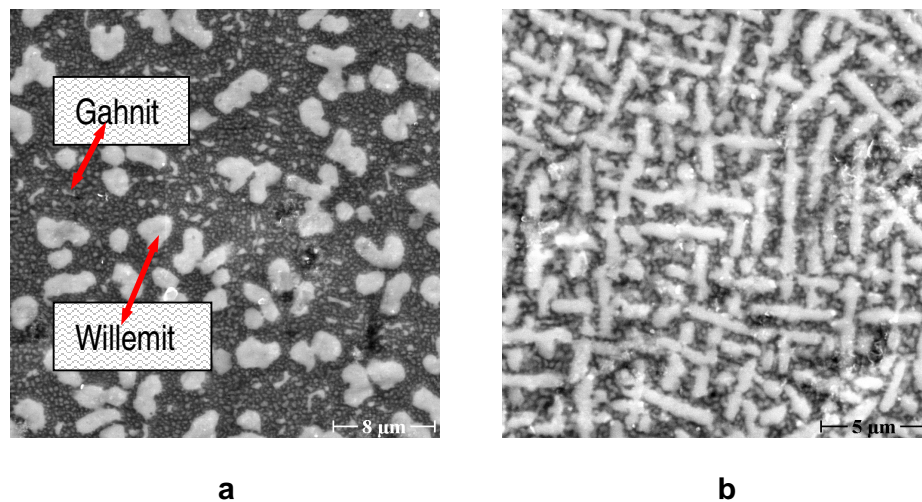


Abb. 4.21: REM-Aufnahmen der ZAS-Blockgläser ZAS1 und ZAS6 ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung bei 1120°C/3h).

a ZAS1: größere Willemit- und kleinere Gahnitkristalle

b ZAS6 zeigt deutliche Willemit-Kristallisation

Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz der Proben

Abbildung 4.22 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Glaskeramiken mit einer Dotierung von $10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$ nach der Temperung bei 1120°C für 3h.

Die Fluoreszenzintensitäten sind noch kleiner als die der Proben nach Temperung bei 1050°C . Die Fluoreszenz all dieser Proben ist sehr schwach. Die Fluoreszenzbande bei 646 nm ist hier wieder kleiner als die Bande bei 600 nm.

Die Intensität der Anregungs- und Emissionsspektren der 10^{20}Sm^{3+} -dotierten Proben nach der Temperung bei 1120°C ist nur noch sehr gering (pinke Kurve in Abb. 4.22). Die Fluoreszenzlebensdauer konnte bei so schwacher Fluoreszenz nicht zuverlässig bestimmt werden.

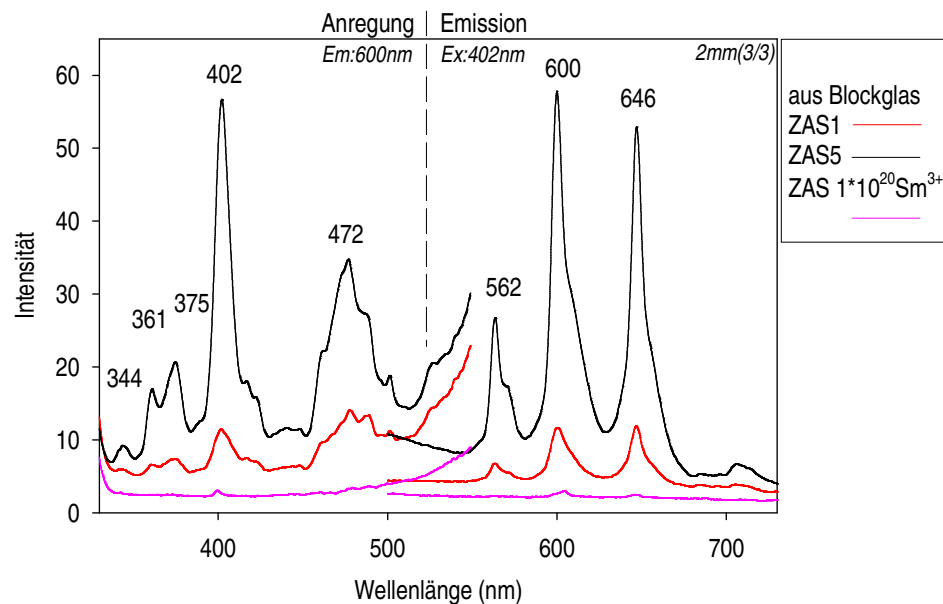


Abb. 4.22: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Glaskeramiken ZAS1 & ZAS5 (10^{19} und $10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$, Temperung: $1120^\circ\text{C}/3\text{h}$)

Die Fluoreszenz dieser Proben ist nur noch sehr schwach.

4.3.2.2 Einfluss der Temperung auf die Struktur der erhaltenen Glaskeramiken

4.3.2.2.1. IR-Untersuchungen

Das Gefüge der Proben wurde durch die verschiedenen Temperungen stark verändert. Mittels IR-Untersuchungen können charakteristische Reflexe der chemischen Bindungen in der Struktur der Gläser und Glaskeramiken detektiert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse und anderer Untersuchungen können bestimmte Kristallphasen bestimmt werden.

Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder werden je Verknüpfungsgrad im Netzwerk in charakteristische Q-Gruppen eingeteilt.

In den Q^4 -Gruppen ist Si von vier brückenbildenden Sauerstoff-Ionen umgeben.

Die Q^3 -, Q^2 -, Q^1 - und Q^0 -Gruppen haben jeweils 3, 2, 1 bzw. keine Brücken-Sauerstoffe.

Abbildung 4.23a stellt die IR-Reflexionsspektren der Proben beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik dar. Es treten ungewöhnlich starke Änderungen auf. Bei den Gläsern sind nur breite, unstrukturierte Banden zu erkennen. Bei den Glaskeramiken treten stark strukturierte Banden auf, die nach Literaturdaten zu geordnet werden.

Die Bande bei $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ gehört zur Biegeschwingungen der Si–O–Si- und Si–O–Al(Zn)-Bindungen /37/. Die Banden bei $850\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ gehören zur Streckschwingungen der Si–O–Si - Bindungen im Tetraeder Q^0 , Q^1 und Q^2 . Bei $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ findet man die Streckschwingungen der Si–O–Al- und Si–O–Si-Bindungen (Q^3 , Q^4).

Einzelne Peaks können Al-O-Gruppen (bei ca. 600 , 650 , 980 cm^{-1}) und Zn-O-Gruppen (ca. 570 cm^{-1}) zugeordnet werden /37/.

Allgemein wird die Kristallisation und die damit verbundene Verschmälerung der einzelnen Banden sehr stark deutlich. Bei der Glasprobe zeigen sich die Si–O-Streckschwingungen in den Q^1 - und Q^2 -Gruppen bei ca. 950 nm und in den Q^3 - und Q^4 -Gruppen bei ca. 1100 nm (schwarze Kurve). Die Bildung von Gahnit und Willemit äußert sich in der Ausbildung der Peaks der Al-O- und Zn-O-Gruppen, wobei die $[\text{AlO}_6]^{3-}$ -Banden eindeutig dem Gahnit zugeordnet werden können. Hierzu wurden zusätzlich auch die IR-Reflexion von gesinterten Gahnit- und Willemit-Proben untersucht (Abb.23b).

Die Bande bei ca. $850\text{--}950\text{ nm}$ wird mit höherer Temper-Temperatur schwächer, nur bei 950°C (grüne Kurve) sieht man eine leichte, relative Erhöhung dieser Bande gegenüber dem Grundglas. Dies deutet auf zusätzliche Q^0 -Gruppen der Willemitstruktur hin.

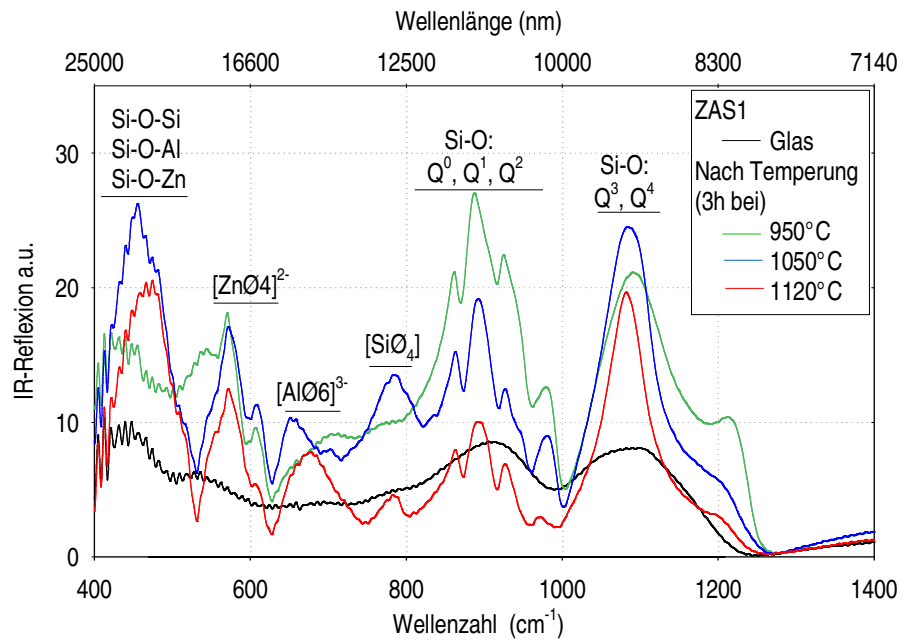


Abb. 4.23.a: Änderungen der IR-Reflexe der Glasproben beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik (ZAS1).

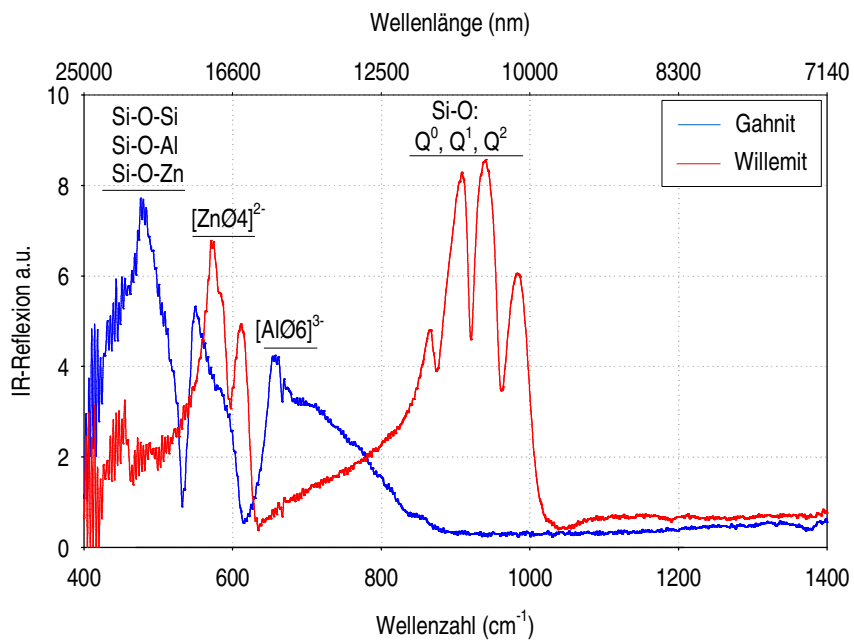


Abb. 4.23.b: IR-Reflexe der Gahnit- und Willemite-Kristalle (gesinterte Proben).

Bei höheren Temperaturen (rote und blaue Kurve) vermindert sich der Glasanteil, d. h. die Q^1 - und Q^2 -Gruppen werden zugunsten der Q^3 - und Q^4 -Gruppen abgebaut. Beide Effekte sind deutlich sichtbar.

Die Bildung von Hoch-Quarz-Mischkristallen wird vor allem durch Banden bei ca. 780 nm und die relative Erhöhung der Q^4 -Bande deutlich /38/.

4.3.2.2.2. Verteilung von Sm^{3+}

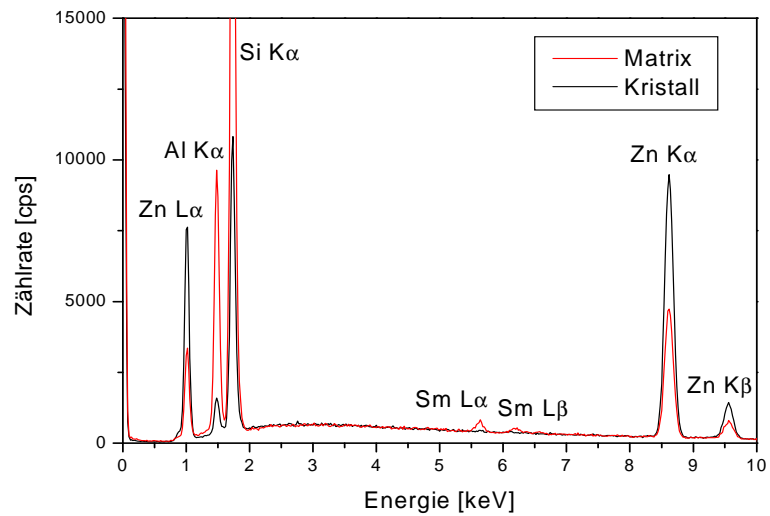
Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Gläser zum Teil entmischen. Dabei scheiden sich SiO_2 -reiche Tröpfchen aus. Durch Tempern der Proben entstehen Kristalle. Bisher war jedoch unklar, in welcher Glas-/Kristallphase sich die dotierten Sm^{3+} -Ionen befinden.

Abbildung 4.24a zeigt das energiedispersiv gemessene Röntgenspektrum (EDX) der ZAS1-Probe nach Temperung bei 1120°C für 3 Stunden. Abbildungen (b) und (c) zeigen die Positionen der jeweiligen Messungen: Willemite-Kristalle (Abb. b) und Matrixphase mit Gahnit-Kristalle (Abb. c).

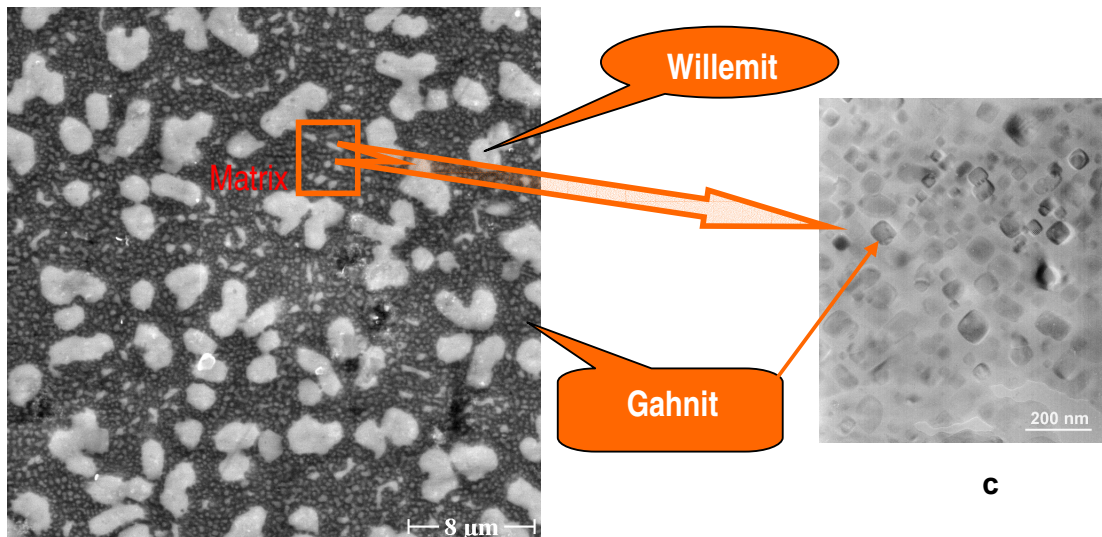
Wie man im EDX-Spektrum (Abb. 4.24a) gut erkennen kann, verbleiben die Sm^{3+} -Ionen in der Matrix und reichern sich nicht in den großen Kristallen (Willemite) an. Die meisten Zn^{2+} -Ionen befinden sich in der hellen Kristallphase (Willemite).

Die TEM-Aufnahme derselben Probe (Abb. 4.24c) zeigt, dass die dunkle Matrixphase (b) aus dicht gelagerten kubischen Kristallen (Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle) und nur noch wenig Restglasphase besteht. Hochauflösende EDX-Messungen mittels TEM waren jedoch leider nicht sensitiv genug, um genauere Aussagen über die Sm^{3+} -Verteilung treffen zu können. Es ist jedoch zu vermuten, dass sich die Sm^{3+} -Ionen in der verbleibenden Restglasphase anreichern.

Außerdem zeigen die EDX-Messungen, dass die Sm^{3+} -Ionen im Glas in der ZnO - und Al_2O_3 -reichen Glasphase und kaum in den SiO_2 -reichen Tröpfchen bleiben (nicht gezeigt) (siehe auch Abb. 4.4.a).



a



b

c

Abb. 4.24: **(a)** energiedispersiv gemessenes Röntgenspektrum der Glaskeramik ZAS1 ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: 1120°C/3h).
REM- **(b)** und TEM-Aufnahme **(c)** derselben Probe.

4.3.3. Diskussion der dotierten ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 Proben

Für alle Gläser der Zusammensetzungen ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 wurden die physikalischen Eigenschaften wie T_g , Dichte, Brechzahl, Abbesche Zahl, Absorption,

Fluoreszenz, Phasentrennung und Kristallisation untersucht. Der Entmischungsgrad der Gläser hängt vom SiO_2 - und ZnO -Gehalt ab und hat einen starken Einfluss auf die Eigenschaften und damit auf die Kristallisation in den Gläsern.

Die Fluoreszenzintensität hängt nur wenig von der Zusammensetzung des Glases ab. Mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt (von ZAS6 bis ZAS1) in der Zusammensetzung steigt dabei die Fluoreszenzintensität leicht an. Außerdem ist die Fluoreszenzintensität der homogenen Probe aus abgepresstem ZAS1-Glas deutlich kleiner als die der heterogenen ZAS1-Blockglasprobe. Die Ursache für beide Effekte (steigende Fluoreszenzintensität) ist die zunehmende Ausscheidung von SiO_2 -reichen Tröpfchen in SiO_2 -reichen und nicht abgepressten Gläsern. Diese Entmischung führt zu einer Anreicherung der Sm^{3+} -Ionen in der Matrixphase. Andererseits nehmen in den entmischten Proben Streueffekte zu, was zu einer effektiveren Anregung der dotierten Sm^{3+} -Ionen führt. Hierdurch lässt sich erklären, warum ZAS1 aus Blockglas die größte Fluoreszenzintensität hat und beide ZAS5-Proben (aus Blockglas und aus abgepresstem Glas) kaum unterschiedliche Fluoreszenzintensitäten haben (siehe auch Abbildungen 4.8 und 4.9).

Zusammenfassend kann man sagen:

- die Entmischung (abgepresste Gläser und Blockgläser) und die Zusammensetzung der Gläser beeinflussen das Glasgefüge und damit die Eigenschaften
- die Sm^{3+} -dotierten Gläser zeigen eine starke orange-rote Fluoreszenz
- die Sm^{3+} -Fluoreszenzbande bei 600 nm ist am höchsten
- die Fluoreszenzlebensdauer in den Gläsern liegt zwischen 2,3 und 1,7 ms und hängt vor allem von der Sm^{3+} -Konzentration ab.

Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenz:

Die Gläser kristallisieren stark im Temperaturbereich zwischen T_g (ca. 700°C) und T_s (ca. 1300°C). Welche Kristalle (Willemit, Gahnit, Hoch-Quarz-Mischkristalle) entstehen und wie die Morphologie der Glaskeramiken ist, hängt empfindlich von der Behandlungstemperatur ab. Die Hauptkristallphase der Glaskeramiken ist Willemit. Die Gläser mit hohem ZnO -Gehalt zeigen stärkere Kristallisation. Sm^{3+} bleibt dabei in der restlichen Glasphase. Dies führt zur stärkeren Fluoreszenz bei den 10^{19} Sm^{3+} -dotierten Glaskeramiken. Die Ursache für die abnehmende Fluoreszenz bei den 10^{20} Sm^{3+} -dotierten Glaskeramiken ist ein verstärktes Konzentrationsquenchen. Andererseits sinkt natürlich die Eindringtiefe des Anregungslichtes bei starker Kristallisation. Die Fluoreszenzintensität nimmt deshalb drastisch ab.

Die Abbildung 4.25 zeigt eine schematische Darstellung der Änderung der Glasproben durch verschiedene Temperungen.

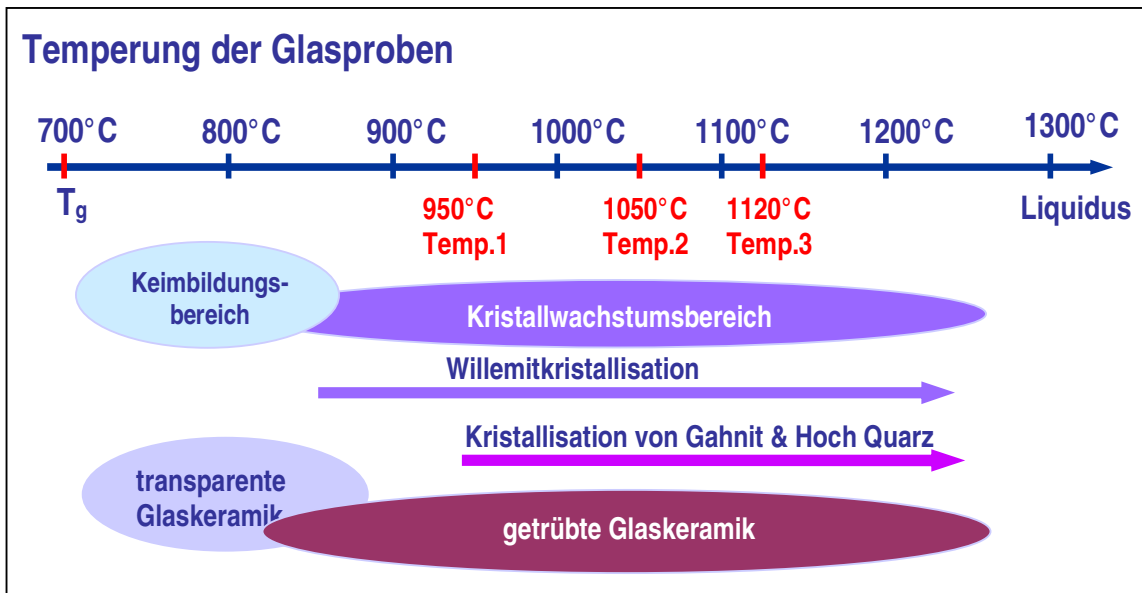


Abb. 4.25: Schematische Darstellung der Änderung der Glasproben durch Temperung

Die Glasproben wurden bei 3 verschiedenen Temperaturen getempert: bei 950°C, 1050°C und 1120°C (Abb. 4.25). Ab ungefähr 850°C kristallisiert Willemit, bei höheren Temperaturen ab ungefähr 1000°C kristallisieren zusätzlich Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle.

Tempert man diese Gläser bei niedrigeren Temperaturen, könnte man vielleicht transparente Glaskeramiken erhalten.

Zusammenfassend kann man sagen:

- durch die Kristallisation verändern sich die physikalischen Eigenschaften der Gläser, insbesondere die Photolumineszenz
- die Fluoreszenzintensität kann sich beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik verstärken.
- die Glaskeramiken, die bei tieferer Temperatur getempert wurden, sind nur wenig getrübt und zeigen eine größere Fluoreszenzintensität
- Sm^{3+} bleibt beim Tempern in der Glasmatrix
- die Kristallisation hat kaum Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer

4.4. Charakterisierung der dotierten Gläser und Glaskeramiken mit erhöhtem Al_2O_3 -Gehalt (ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C)

4.4.1. Zusammensetzung und Glasherstellung

Im vorigen Kapitel wurde über die Ergebnisse der Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5 und ZAS6 berichtet. Dabei wurde beobachtet:

In ZAS1 und ZAS4 erscheinen Ausscheidungen von SiO_2 als Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 40 nm.

Bei Abkühlung der ZAS6-Schmelze kristallisiert teilweise Willemite.

ZAS5 zeigt kaum Entmischung und keine spontane Kristallisation.

ZAS5 erscheint also am besten geeignet, um eine gesteuerte Kristallisation in diesem Glassystem zu untersuchen. ZAS5 bildet damit die Grundlage für 2 neue Zusammensetzungen mit erhöhtem Al_2O_3 -Gehalt. Folgende Zusammensetzungen wurden deshalb ausgewählt:

	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	Mol%	
Glas					
ZAS5A	45	10	45	100	entspricht ZAS5
ZAS5B	42,5	12,5	45	100	
ZAS5C	40	15	45	100	
Dotierung: 10^{19} und $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$					

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Gläser ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C.

ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C haben den gleichen SiO_2 -Gehalt von 45 Mol%. ZnO wird in zwei Stufen gegen Al_2O_3 ausgetauscht. Auch diese Gläser wurden mit 10^{19} und $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotiert.

Die Herstellung der Gläser erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Es wurden nur in einen Block gegossene Gläser hergestellt.

ZAS5A- und ZAS5B-Glas zeigen weder Entmischung noch Kristallisation und sind transparent.

Auf der Oberfläche des gegossenen ZAS5C-Glases kristallisiert teilweise Gahnit (XRD geprüft).

4.4.2. Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Gläsern

Die Abbildung 4.26 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der Sm^{3+} -dotierten ZAS5-Glasproben.

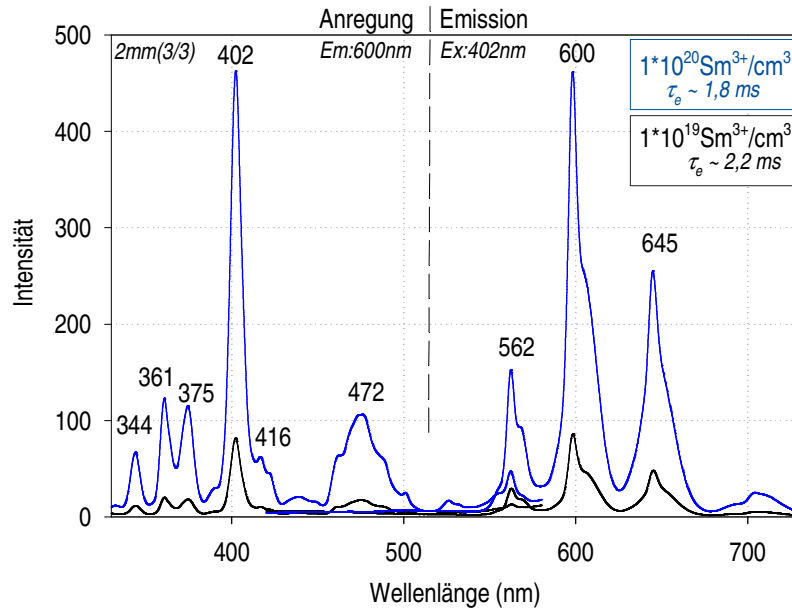


Abb. 4.26: Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} -dotiertem ZAS5C-Glas.

Die blauen Kurven zeigen die Spektren des Glases mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

Die schwarzen Kurven zeigen die Spektren des Glases mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

Die typischen Anregungs- und Emissionsbanden ändern sich durch den erhöhten Al_2O_3 -Gehalt kaum. Die Fluoreszenz von ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C ist gleich stark.

Die Fluoreszenzintensität der Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ ist kleiner als die der Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Der Unterschied erreicht jedoch nicht den Faktor 10. Dies deutet auf beginnendes Konzentrationsquenchen hin.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_e liegt zwischen 2,2 und 1,8 ms, und sinkt mit höherer Dotierung.

4.4.3. DTA-Untersuchungen der Gläser

Die Gläser ZAS5A, B und C haben einen variierenden Al_2O_3 -Gehalt. Deshalb wurde der Einfluss des Al_2O_3 -Gehaltes auf das Kristallisationsverhalten untersucht. In Abbildung 4.27 sind die DTA-Analysen der drei Gläser dargestellt. Diese zeigen, dass T_g für alle Gläser um 700°C liegt. Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt in der Zusammensetzung vermindert sich der exotherme Peak von Willemite und verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

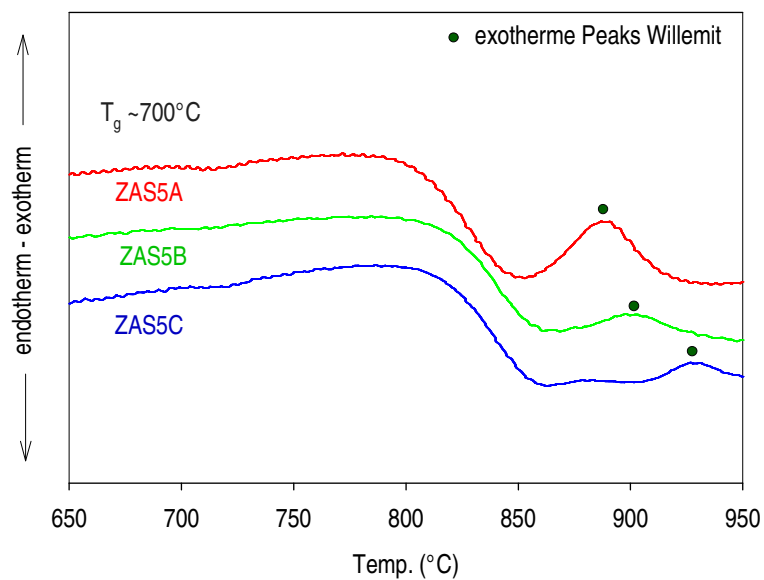


Abb. 4.27: Differenzthermoanalyse der Gläser ZAS5A, B und C beim Aufheizen (10K/min).

Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt vermindert sich der exotherme Peak von Willemite.

4.4.4. Viskositätsmessung

Durch Viskositätsmessungen können viele wesentliche Glasparameter bestimmt werden. So ist zum Beispiel der Transformationstemperatur T_g nach DIN 52324 eine Viskosität von etwa $10^{13} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ zugeordnet [48]. Wichtig ist auch eine Überprüfung der Zähigkeit der Proben im Temperaturbereich der geplanten Temperung um eine eventuelle Verformung der Proben während des Temperprozesses zu vermeiden. Zur Kennzeichnung des zähplastischen Bereiches, in welchem sich Glasartikel rasch unter ihrem Eigengewicht deformieren (z.B.

Formgebung durch Senken, Sintern von Glaspulvern), wird die Zähigkeitstemperatur bei $10^{7,6}$ dPa·s genannt /48/.

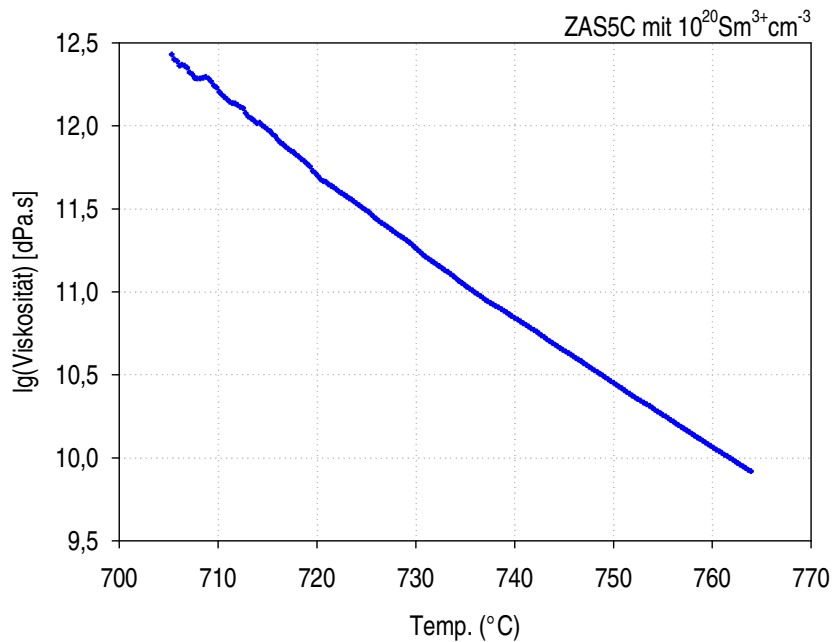


Abb. 4.28: Das Ergebnis der Viskositätsmessung der ZAS5C-Glasprobe (Balkenbiegemethode).

Abbildung 4.28 zeigt die Viskositätsmessung der ZAS5C-Glasprobe im Temperaturbereich über T_g . Die Viskosität des Glases bei 750°C ist ungefähr $10^{10,4}$ dPa·s. Die Rotationsviskosimeter-messung ergab in der Schmelze bei 1300-1450°C eine Viskosität von circa $10^{1,5}$ dPa·s.

4.4.5. Herstellung der Glaskeramiken

Im Kapitel 4.2 wurde der Einfluss von Kristallisation und Kristallgröße auf die Fluoreszenz der Glaskeramiken untersucht. Bei diesen Versuchen wurden Kristalldurchmesser von bis zu $4\mu\text{m}$ erreicht, was zu einer drastischen Verminderung der Fluoreszenz führte. Aus diesem Grund wurde die Temperprozedur stark modifiziert.

Nach der klassischen Theorie kann man die Temperatur und Zeit und die Änderung dieser beiden Faktoren des Temperprozesses für ein Glassystem herausfinden, um möglichst viele

Keime zu bilden und um eine optimale Kristallisation zu erreichen. Aber dies ist kompliziert. Man braucht viele Experimente und viele Berechnungen um zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen /49/.

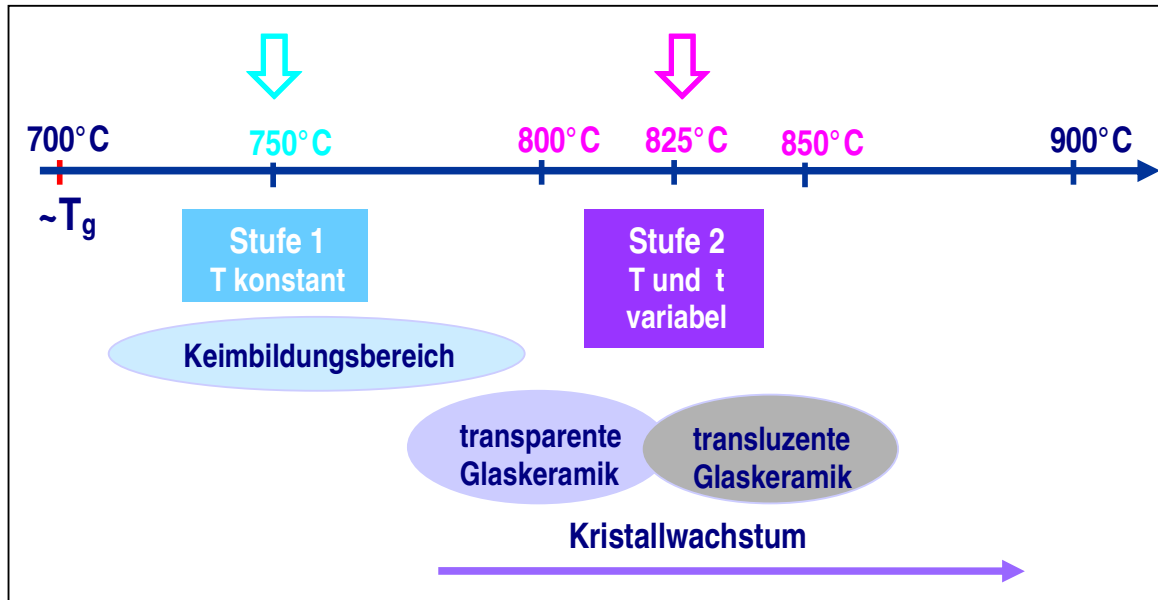


Abb. 4.29: Schematische Darstellung des Temperprozesses in zwei Stufen

So wurden die ZAS5A, B und C Proben bei 740°C, 750°C und 770°C für jeweils 5, 10, 15 und 20 Stunden getempert. Zusätzlich wurde eine zweite Temperung bei 800°C, 825°C und 850°C für 1, 5, 10 und 20h durchgeführt.

Die günstigsten Ergebnisse (Verstärkung der Fluoreszenz) wurden mit einer Vortemperung bei 750°C für 10 Stunden erreicht. Deshalb wurden diese Parameter für alle weiteren Versuche verwendet. Die Temperparameter für die zweite Temperstufe wurden variiert (Abb. 3.3, 4.29). In Temperstufe 1 sollen möglichst viele Keime gebildet werden, Ziel der zweiten Temperung ist ein optimales Kristallwachstum zur Bildung von vielen kleinen Kristallen.

Nach der Temperung erscheint auf den Oberflächen aller Proben eine stärkere Kristallisation als im Volumen. Für sämtliche weitere Messungen (Fluoreszenz, XRD, TEM usw.) wurden deshalb die Oberflächen der Proben geschliffen und poliert (Abb. 4.30).

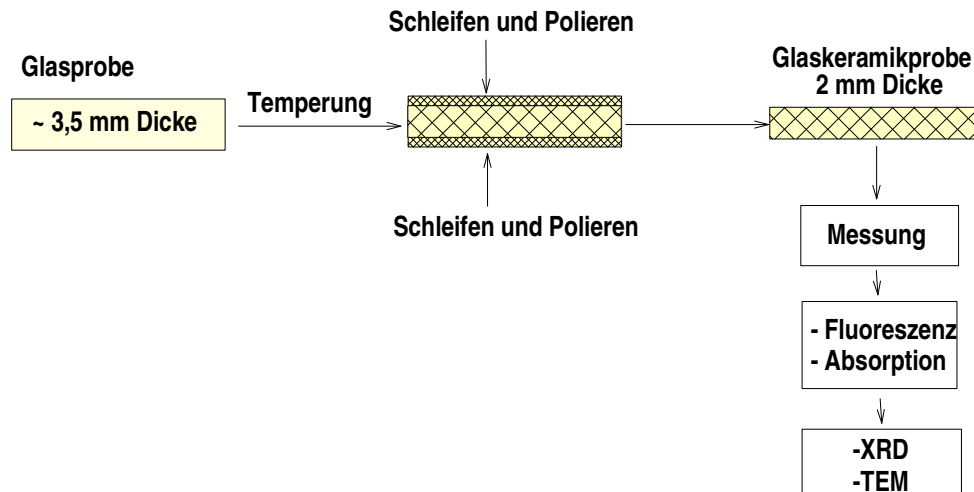


Abb. 4.30: Schematische Darstellung der Glaskeramikprobenvorbereitung für die Messungen

4.4.6. Röntgenuntersuchungen

Die DTA-Analysen hatten gezeigt, dass die Änderung des Al_2O_3 -Gehaltes einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten des Glases hat (siehe 4.4.3). Außerdem hängt die Kristallisation in der Glaskeramik vom Temperprozess ab.

Abbildung 4.31 zeigt die Röntgenuntersuchungen der getemperten Glasproben ZAS5A und ZAS5C. Die Messungen für ZAS5B sind nicht gezeigt. Es wurden für alle drei Proben jeweils drei verschiedene Temperungen durchgeführt:

1. 750°C/10h & 800°C/5h (nicht gezeigt)
2. 750°C/10h & 825°C/5h
3. 750°C/10h & 850°C/3h

Die Kristallreflexe der Glasproben ZAS5A und ZAS5C sind hier nach gleicher Temperung kaum unterschiedlich.

Bei den Proben nach Temperung bei 750°C für 10h & 800°C (nicht gezeigt) und 825°C für 5h zeigen sich kaum Kristallreflexe.

Auch nach Temperung bei 850°C für 3h in der zweiten Stufe zeigen sich keine deutlichen Kristallreflexe.

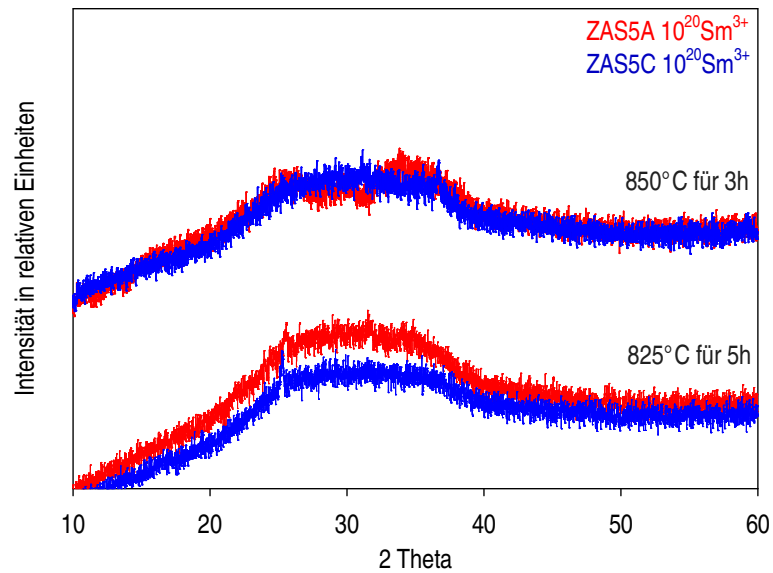


Abb. 4.31: XRD der ZAS5A- & ZAS5C-Proben nach verschiedenen Temperungen (750°C/10h & 825°C/5h und 750°C/10h & 850°C/3h).

Nach diesen Temperungen sind die Kristallreflexe noch schwach.

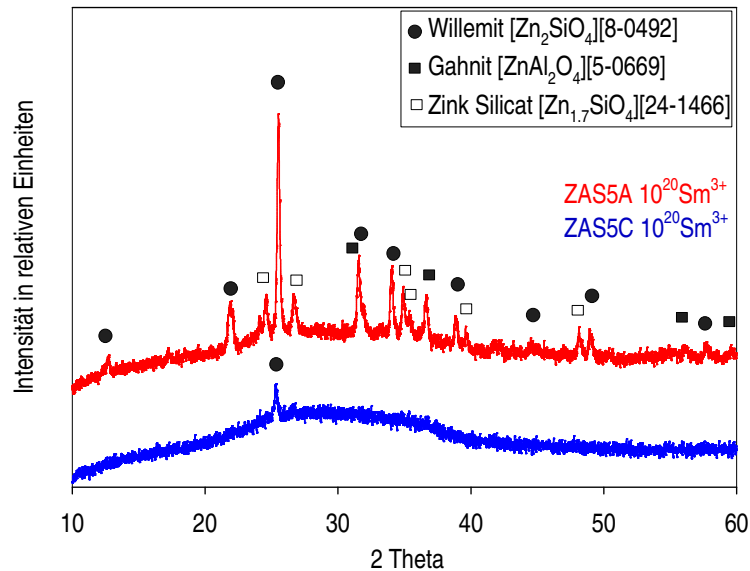


Abb. 4.32: XRD der ZAS5A- & ZAS5C-Proben (Temperung: 750°C/10h & 850°C/5h).

Zunehmender Al_2O_3 -Gehalt (ZAS5C) vermindert die Kristallisation.

Die Abbildung 4.32 zeigt die Röntgenreflexe der Glaskeramiken (ZAS5A und ZAS5C) nach längerer Temper-Zeit in der zweiten Stufe bei 850°C. Hierbei zeigen sich Kristallreflexe von Willemite als Hauptkristallphase. Außerdem gibt es noch Reflexe von Gahnit und Zinksilicat in der ZAS5A-Probe.

Die Kristallreflexe sind bei ZAS5A mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 10 Mol% sehr deutlich und nur schwach bei ZAS5C mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 15 Mol%. Zunehmender Al_2O_3 -Gehalt in der Zusammensetzung vermindert also die Kristallisation.

Damit stimmen diese XRD-Messungen mit den Ergebnissen der DTA-Analysen in Abschnitt 4.4.3 überein (siehe auch Abb. 4.27).

4.4.7. IR-Untersuchungen

Abbildung 4.33 zeigt die IR-Reflexionsspektren der ZAS5A-Glasprobe und der ZAS5A-, ZAS5B- und ZAS5C-Proben nach Temperung bei 750°C für 10h und 850°C für 5h.

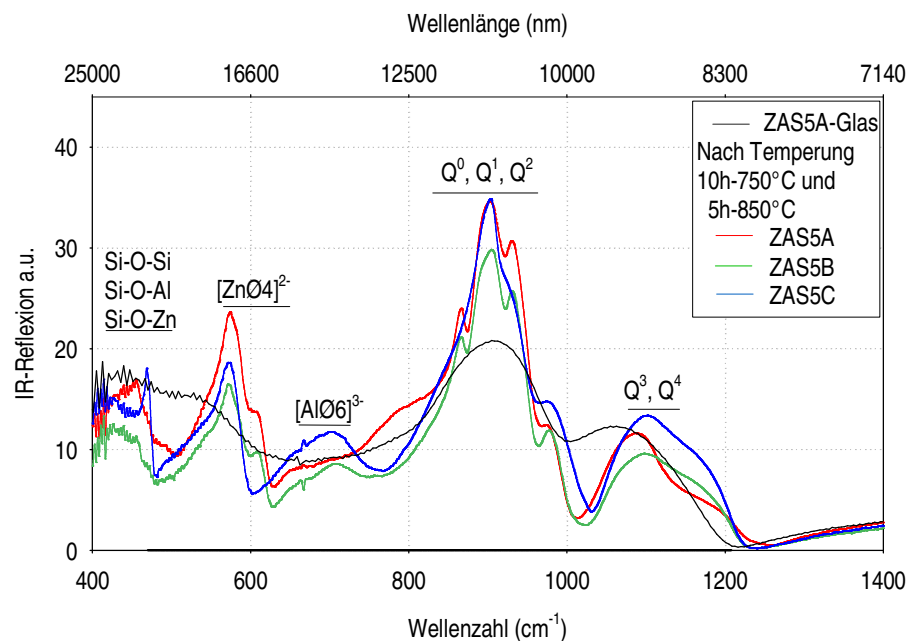


Abb. 4.33: Änderungen der IR-Reflexion der Glasproben ZAS5 (A, B und C) beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik. Die Schwingungen von $[\text{ZnO}_4]^{2-}$ und Q^0 sind deutlich.

Für die Glasprobe zeigen sich vor allem die Si–O-Streckschwingungen in den Q^1 - und Q^2 -Gruppen bei ca. 950 nm und in den Q^3 - und Q^4 -Gruppen bei ca. 1100 nm (schwarze Kurve). Für die Glaskeramiken (rote, grüne und blaue Kurve) erkennt man vor allem die deutlichere Ausbildung der einzelnen Banden, die Unterschiede untereinander sind allerdings gering. Dies lässt sich unter anderem auch auf die relativ schwache Kristallisation dieser Proben zurückführen. Deutlich zu erkennen sind aber die Banden der $[ZnO_4]^{2-}$ - und $[AlO_6]^{3-}$ -Gruppen der Willemite- und Gahnit-Kristalle. Die ZAS5C-Glaskeramik mit hohem Al_2O_3 -Gehalt (blaue Kurve) zeigt eine deutliche Streckschwingung von $[AlO_6]^{3-}$ -Gruppen.

4.4.8. TEM-Aufnahmen (Replika-Technik)

In Abbildung 4.34 sind zwei TEM-Aufnahmen der ZAS5C-Probe nach der Temperung bei 750°C für 10h und 850°C für 5h dargestellt.

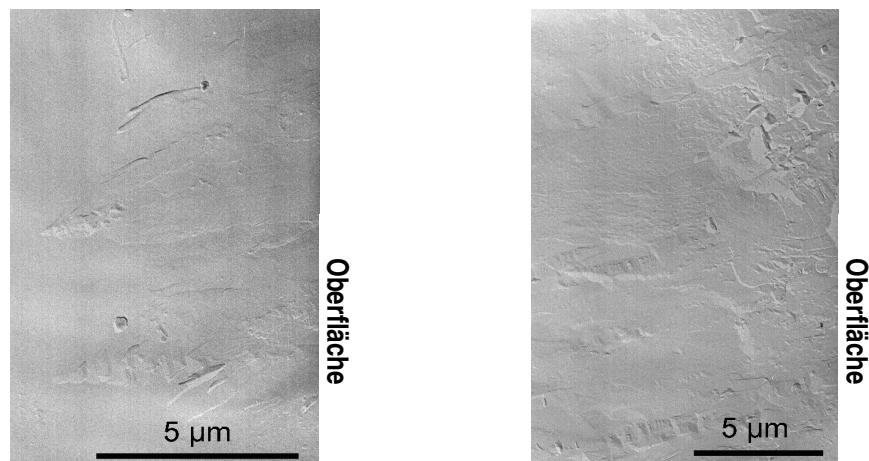


Abb. 4.34: TEM-Aufnahmen der ZAS5C-Glaskeramik (Temperung: 750°C/10h & 850°C/5h).
Die Kristalle sind von der Oberfläche ins Volumen gewachsen.

Die Aufnahmen zeigen, dass die Kristalle von der Oberfläche ins Volumen wachsen. Eine regelmäßige Kristallisation im ganzen Volumen ist noch nicht sichtbar.

4.4.9. Extinktionsmessungen

Durch die Kristallisation in der Glasprobe ändert sich die Extinktion der Probe. Abbildung 4.35 zeigt die Extinktion der ZAS5C-Proben. Auf dem Bild sieht man den Einfluss der Temperung auf die Extinktion der ZAS5-Proben mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

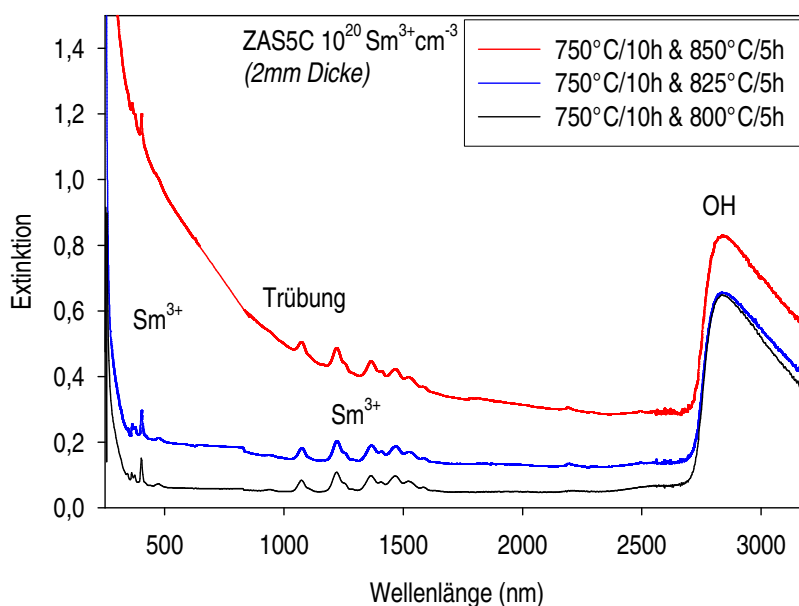


Abb. 4.35: Einfluss der Temperung auf die Extinktion der ZAS5C-Proben.

($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: 750°C/10h & 800, 825 und 850°C/5h)

Die getrübe Probe hat eine höhere Extinktion.

Nach der Temperung bei 750°C für 10h und 800°C oder 825°C für 5h sieht man nur die Absorption von Sm^{3+} -Ionen und OH-Gruppen. Bei der zweiten Probe ist die Basislinie erhöht. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einer erhöhten Streuung an Inhomogenitäten. Nach der Temperung bei 750°C für 10h und 850°C für 5h ist die Probe trüb, was zu einer stark erhöhten Extinktion im UV-VIS-Bereich und erhöhten Basislinie infolge von Streueffekten führt.

Die Extinktion der ZAS5A- und B-Proben ändert sich ähnlich wie die der ZAS5C-Proben (nicht gezeigt). Die Absorption steigt auch mit der Dauer der Temperung.

Bei tieferen Temper-Temperaturen oder kürzeren Temper-Zeiten gibt es nur einen kleinen Einfluss auf die Extinktion.

In Abbildung 4.36 sieht man die Unterschiede in der Extinktion zwischen den 10^{20} Sm^{3+} -dotierten ZAS5A-, ZAS5B- und ZAS5C-Proben nach Temperung bei 750°C für 10h und 850°C für 3h. Die Zusammensetzung der Gläser hat keinen großen Einfluss auf die Extinktion. Hauptsächlich erkennt man die Absorptionsbanden von Sm^{3+} im nahen IR (ca. 1000 nm bis 1500 nm) und im VIS bis nahen UV. Der größte Absorptionspeak liegt hier bei 402 nm. Deutlich sichtbar sind auch die starke OH-Absorption im IR und die UV-Kante.

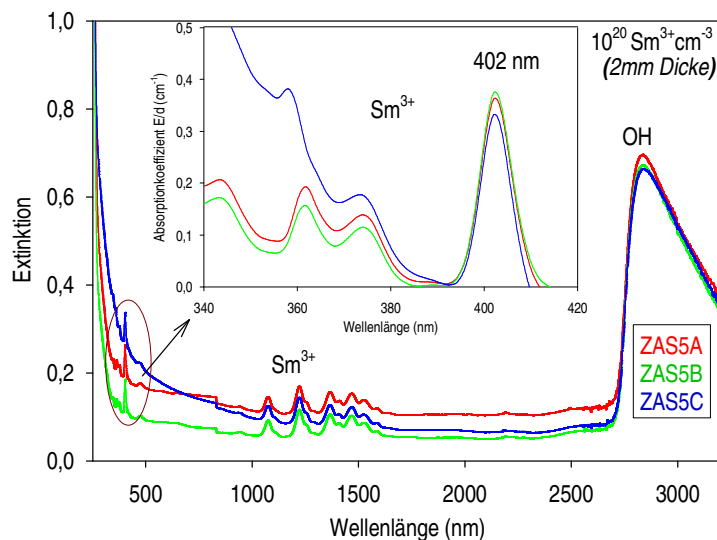


Abb. 4.36: Extinktion der ZAS5A-, ZAS5B- und ZAS5C-Proben
($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, nach Temperung: $750^\circ\text{C}/10\text{h}$ & $850^\circ\text{C}/3\text{h}$).
Zusätzlich ist die Absorption von Sm^{3+} im nahen UV dargestellt.

4.4.10. Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den Proben

Im Folgenden wird der Einfluss des Temperprozesses auf die Fluoreszenz der ZAS5A-, ZAS5B- und ZAS5C-Proben dargestellt.

Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

ZAS5A

Die Abbildung 4.37 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den unterschiedlich getemperten ZAS5A-Glasproben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

Die ZAS5A-Proben wurden hierfür bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen (800, 825, 850°C) für 5h in der zweiten Stufe getempert. Die Proben nach der Temperung bei 800 und 825°C sind transparent, die Probe nach der Temperung bei 850°C relativ stark kristallisiert aber noch etwas transluzent.

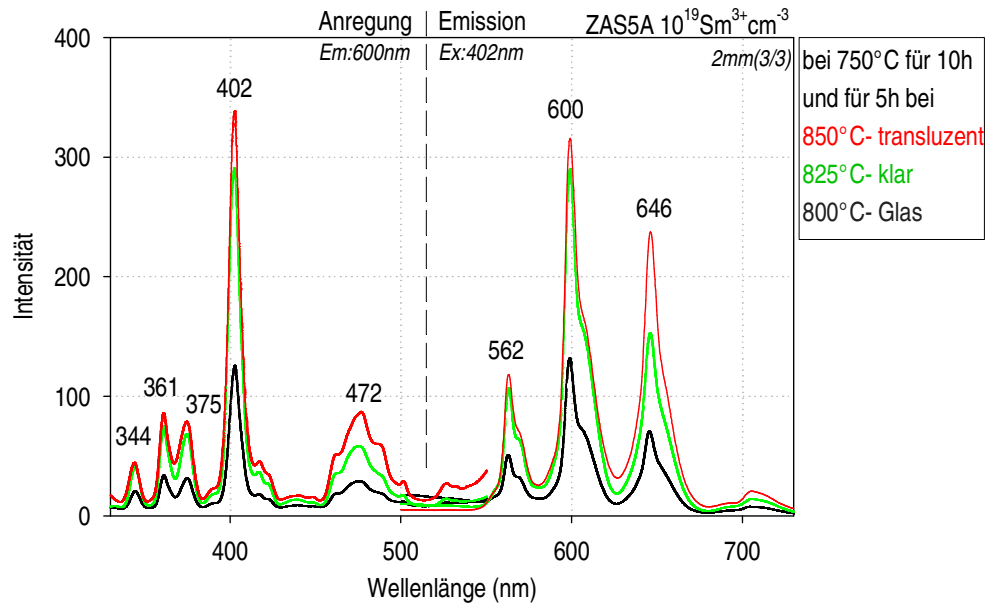


Abb. 4.37: Einfluss der Temper-Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5A-Proben ($10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$, Temperung: 750°C/10h & 800, 825, 850°C/5h). Die Fluoreszenzintensität steigt ungefähr um das 3-fache.

Die Fluoreszenz der getemperten Proben steigt mit zunehmender Temper-Temperatur. Nach der Temperung bei 800°C in der zweiten Stufe (schwarze Kurve) ist die Probe noch klar, und die Fluoreszenzintensität dieser Probe ist genauso groß wie die des Grundglases (nicht gezeigt). Nach der Temperung bei 825°C (grüne Kurve) und 850°C (rote Kurve) entstehen Kristalle, wie die Röntgenuntersuchungen gezeigt haben. Diese Proben haben eine größere Fluoreszenzintensität als das Grundglas. Die Fluoreszenzintensität der Probe nach Temperung bei 850°C ist ungefähr 3 mal größer als die des Grundglases. Außerdem erkennt man ein kontinuierliches Ansteigen der Fluoreszenzbande bei 646 nm, während die Banden bei 562 nm und 600 nm nach Temperung bei 850°C kaum noch stärker werden. Ursache hierfür könnte die stärkere Streuung des Lichtes der kürzerwelligen Fluoreszenzbanden sein.

ZAS5B

In Abbildung 4.38 sieht man den Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den ZAS5B-Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$.

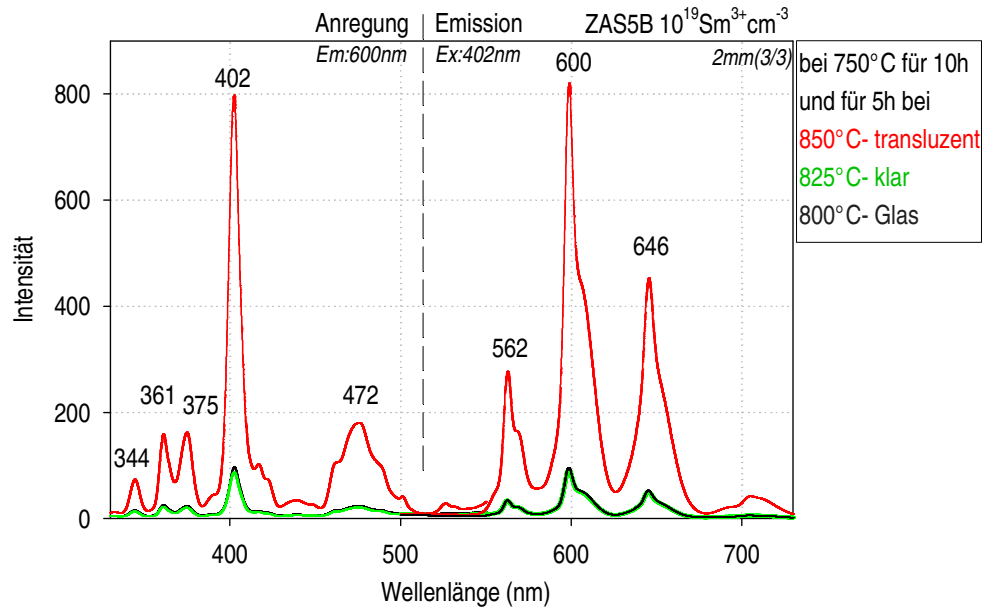


Abb. 4.38: Einfluss der Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5B-Proben ($10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$, Temperatur: 750°C/10h & 800, 825, 850°C/5h). Die Fluoreszenzintensität steigt ungefähr um das 8-fache.

Die ZAS5B-Proben wurden hierfür bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen (800, 825, 850°C) für 5h in der zweiten Stufe getempert.

Die Proben nach Temperung bei 800 und 825°C sind transparent, die Probe nach Temperung bei 850°C ist nicht so stark kristallisiert, wie die entsprechende ZAS5A-Probe und ist noch transluzent.

Die Fluoreszenzintensität der Probe nach Temperung bei 800°C (schwarze Kurve) und 825°C (grüne Kurve) ist genauso groß wie die des Grundglases.

Die Fluoreszenzintensität der Probe nach Temperung bei 850°C (rote Kurve) nimmt sehr stark zu, und ist ungefähr 8 mal größer als die des Grundglases.

ZAS5C

Die Abbildung 4.39 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den ZAS5C-Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$.

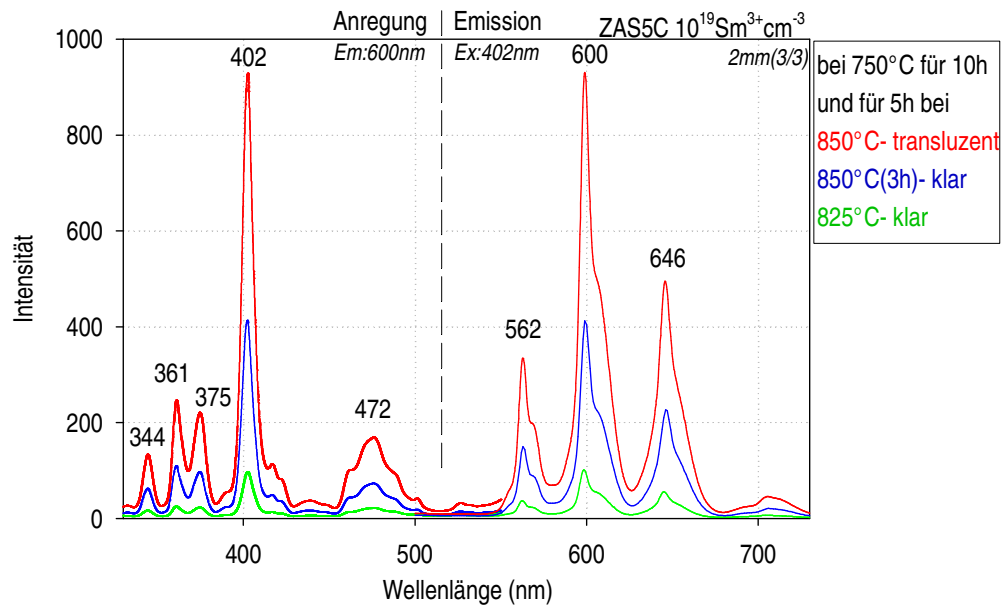


Abb. 4.39: Einfluss der Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5C-Proben ($10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperatur: 750°C/10h & 825, 850°C/3, 5h). Die Fluoreszenzintensität steigt ungefähr um das 9-fache.

Die ZAS5C-Proben wurden hierfür bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen (800°C, 825°C, 850°C für 5h und 850°C für 3h) in der zweiten Stufe getempert. Die Proben nach Temperung bei 800°C und 825°C für 5h und 850°C für 3h sind transparent, die Probe nach Temperung bei 850°C für 5h ist ähnlich stark kristallisiert wie die ZAS5B-Probe und transluzent.

Die Fluoreszenz der Probe nach Temperung bei 800°C (nicht gezeigt) und bei 825°C für 5h (grüne Kurve) ist gleich stark wie die des Grundglases. Die Fluoreszenz der Probe nach Temperung bei 850°C für 3h (blaue Kurve) nimmt stark zu und ist ungefähr 4 mal stärker als die des Grundglases.

Die Fluoreszenzintensität der Probe nach Temperung bei 850°C für 5h (rote Kurve) ist ungefähr 9 mal größer als die des Grundglases.

Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

ZAS5A

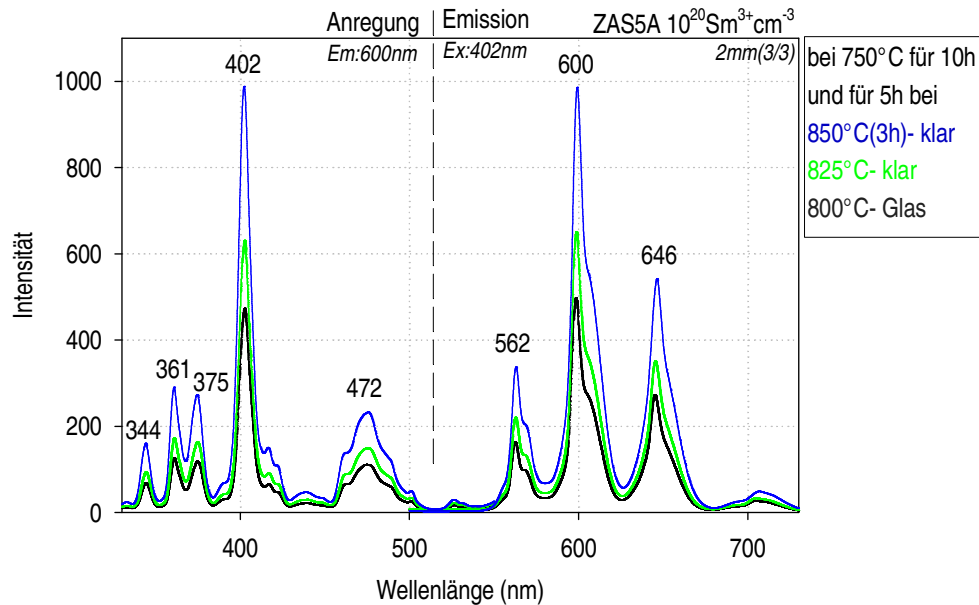


Abb. 4.40: Einfluss der Temper-Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5A-Proben ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperatur: 750°C/10h & 800, 825°C/5h und 850°C/3h). Die Fluoreszenzintensität steigt etwas.

Abbildung 4.40 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5A-Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

Die Proben wurden bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen (800°C, 825°C für 5h und 850°C für 3h) in der zweiten Stufe getempert. Alle drei Proben waren nach der Temperung transparent.

Die Fluoreszenzintensitäten der Proben nach Temperung bei 800°C (schwarze Kurve) und 825°C (grüne Kurve) für 5h in der zweiten Stufe sind gleich groß wie die des Grundglases.

Die Fluoreszenzintensität der Probe nach Temperung bei 850°C (blaue Kurve) für 3h in der zweiten Stufe nimmt etwas zu und ist ungefähr 2 mal größer als die des Grundglases.

ZAS5B

In Abbildung 4.41 wurde der Einfluss der Temper-Temperatur auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den ZAS5B-Proben mit der Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dargestellt.

Die Proben wurden bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen (800°C, 825°C für 5h und 850°C für 3h) in der zweiten Stufe getempert. Alle Proben sind nach der Temperung transparent.

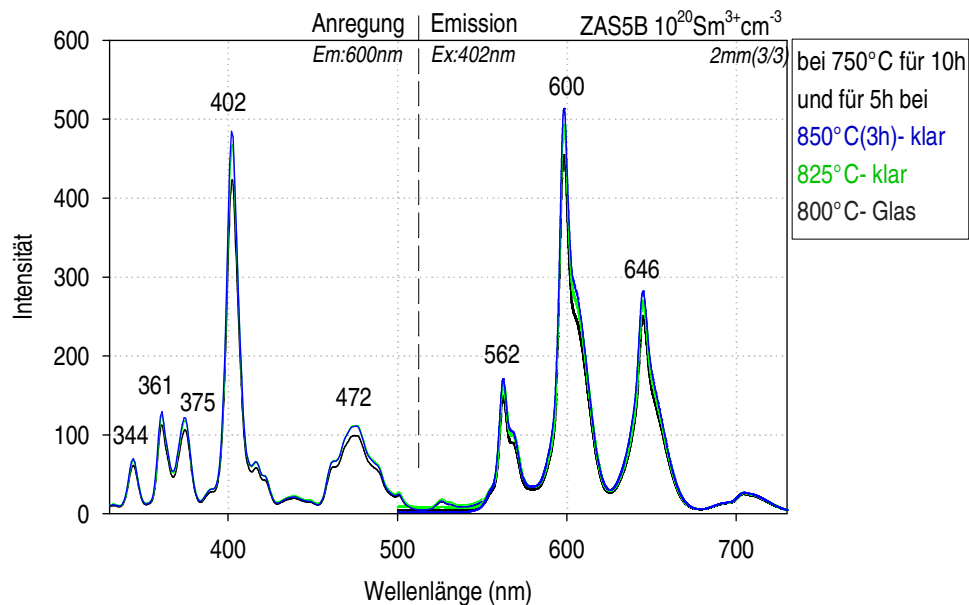


Abb. 4.41: Einfluss der Temper-Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5B-Proben ($10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$, Temperung: 750°C/10h & 800, 825°C/5h und 850°C/3h). Die Fluoreszenzintensität ist nahezu gleich.

Die Fluoreszenzintensitäten der Proben nach Temperung bei 800°C für 5h (schwarze Kurve), bei 825°C für 5h (grüne Kurve) und bei 850°C für 3h (blaue Kurve) in der zweiten Stufe unterscheiden sich kaum und sind genauso groß wie die des Grundglases.

Die Röntgenuntersuchungen derselben Proben haben gezeigt, dass diese Proben nach den Temperprozessen kaum kristallisieren (siehe Abschnitt 4.4.6).

ZAS5C

Die Abbildung 4.42 zeigt den Einfluss der Temper-Temperatur auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den ZAS5C-Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$.

Die Proben wurden bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen (800°C, 825°C für 5h und 850°C für 3h) in der zweiten Stufe getempert. Alle Proben sind nach der Temperung transparent.

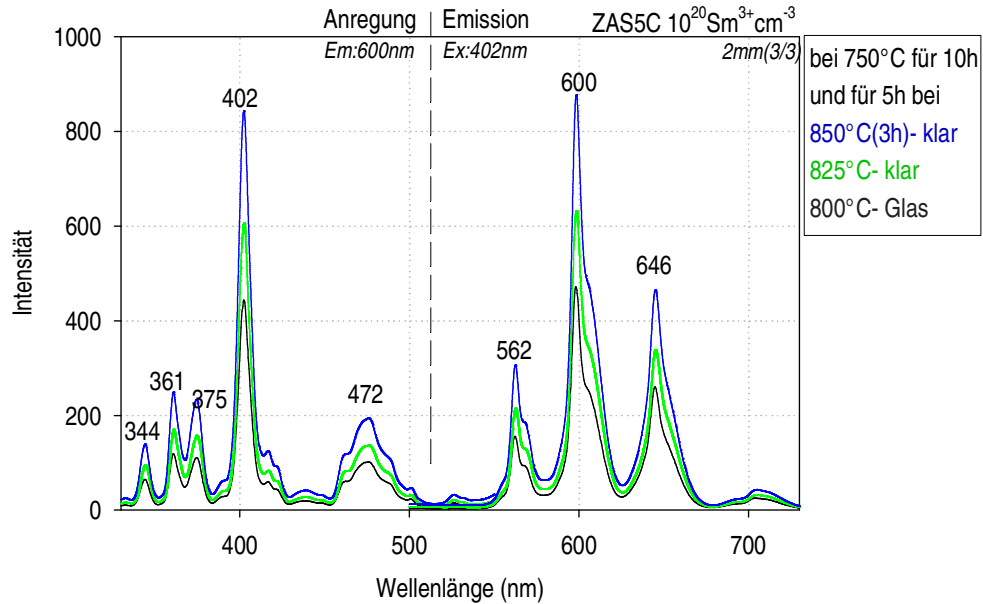


Abb. 4.42: Einfluss der Temper-Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den ZAS5C-Proben ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: 750°C/10h & 800, 825°C/5h und 850°C/3h). Die Fluoreszenzintensität steigt kontinuierlich.

Die schwarze Kurve zeigt die Fluoreszenz der Probe nach dem Tempern bei 800°C für 5h.

Die grüne Kurve zeigt die Fluoreszenz der Probe nach dem Tempern bei 825°C für 5h.

Die blaue Kurve zeigt die Fluoreszenz der Probe nach dem Tempern bei 850°C für 3h.

Die Fluoreszenz der Probe nach der Temperung steigt regelmäßig. Die Fluoreszenzintensität der Probe nach Temperung bei 850°C für 3h in der zweiten Stufe ist fast 2 mal größer als die des Grundglases.

Vergleich der Proben ZAS5A, B und C

Um die drei Proben ZAS5A, B und C direkt vergleichen zu können, wurden alle Proben bei 750°C für 10h und 850°C für 5h getempert. So wird der Einfluss der Zusammensetzungen auf die Fluoreszenz aller ZAS5-Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ deutlich (Abb. 4.43).

ZAS5A ist dabei etwas tranzluzent, ZAS5B und C sind kristallisiert aber noch tranzluzent. Aufgrund der sehr starken Fluoreszenz mussten diese Kurven mit geringeren Spaltbreiten (1.5/1.5) gemessen werden. Die schwarze Kurve zeigt zum Vergleich die Fluoreszenz des Grundglases mit der Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

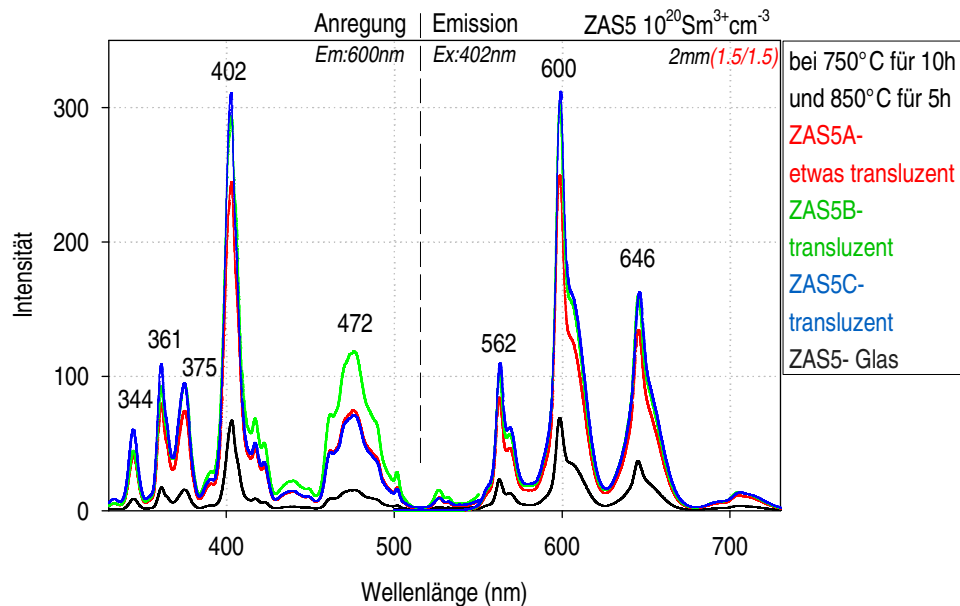


Abb. 4.43: Einfluss der Temper-Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den Gläsern ($10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Temperung: $750^\circ\text{C}/10\text{h}$ & $850^\circ\text{C}/5\text{h}$). Die Fluoreszenzintensität von ZAS5C steigt ungefähr um das 4-fache.

Die Tabelle 4.4 zeigt zusammengefasst die Fluoreszenzintensitäten der ZAS5A-, B- und C-Proben in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur.

Probe Sm^{3+} 10^{19} cm^{-3} 10^{20} cm^{-3}	Fluoreszenzintensität des Sm^{3+} -Peaks bei 600 nm (in relativen Einheiten)							
	im Glas		nach Temperung bei 750°C für 10h und 5h bei:					
			800° C		825° C		850° C	
	10^{19}	10^{20}	10^{19}	10^{20}	10^{19}	10^{20}	10^{19}	10^{20}
ZAS5A	90	450	120	500	290	640	300	1500
ZAS5B	90	480	95	450	95	460	800	1800
ZAS5C	85	480	90	480	100	500	900	2100

Tabelle. 4.4: Vergleich der Fluoreszenzintensität von Sm^{3+} bei 600 nm in Abhängigkeit von Temper-Temperatur und Dotierungskonzentration. (Messungen in Reflexion an 2mm-dicken Proben mit $\lambda_{\text{Ex}}=402 \text{ nm}$ und Spalt 3/3)

Das folgende Diagramm wurde daraus gezeichnet (Abb. 4.44).

Die dünn gezeichneten Kurven zeigen die Fluoreszenzintensitäten der Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$:

Die Änderung der Fluoreszenzintensität bei ZAS5A ist nicht groß. Die Fluoreszenzintensitäten bei ZAS5B, ZAS5C ändern sich stark und steigen bis auf das 9-fache des Grundglases.

Die fett gezeichneten Kurven zeigen die Fluoreszenzintensitäten der Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$:

Die Fluoreszenzintensitäten sind nach der Temperung bei 850°C am größten und erreichen ungefähr die 4-fache Intensität des Grundglases.

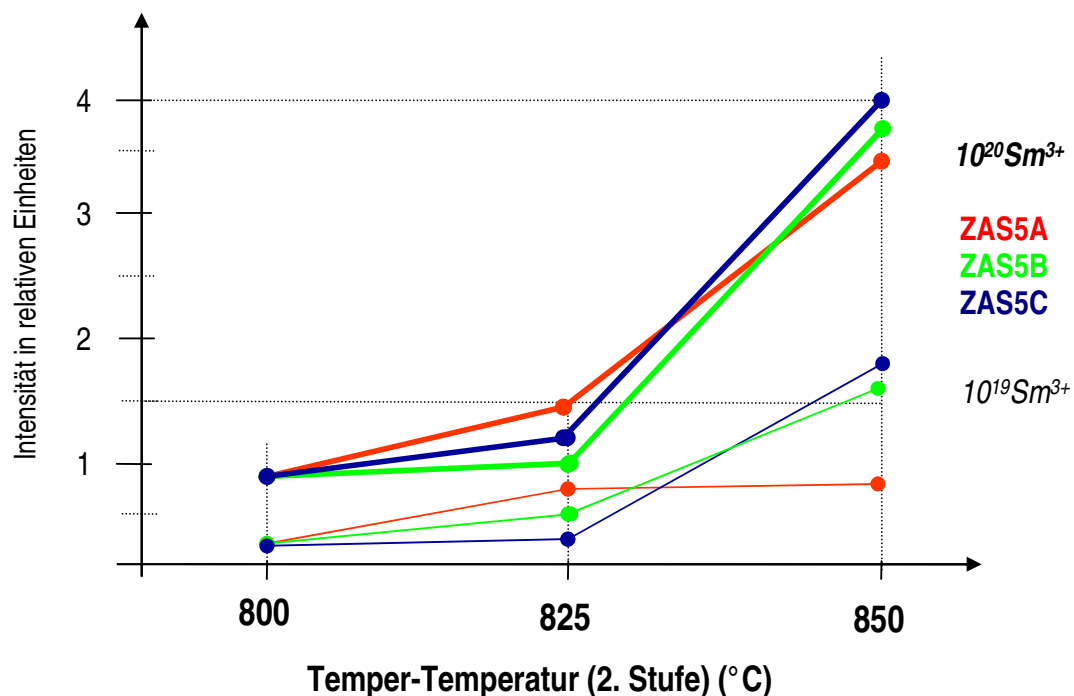


Abb. 4.44: Änderung der maximalen Fluoreszenzintensität des Sm^{3+} -Peaks bei 600 nm in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur und Glaszusammensetzung.

4.4.11. Fluoreszenzlebensdauer

Abbildung 4.45 zeigt die Fluoreszenzabklingkurven der ZAS5B-Glasproben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

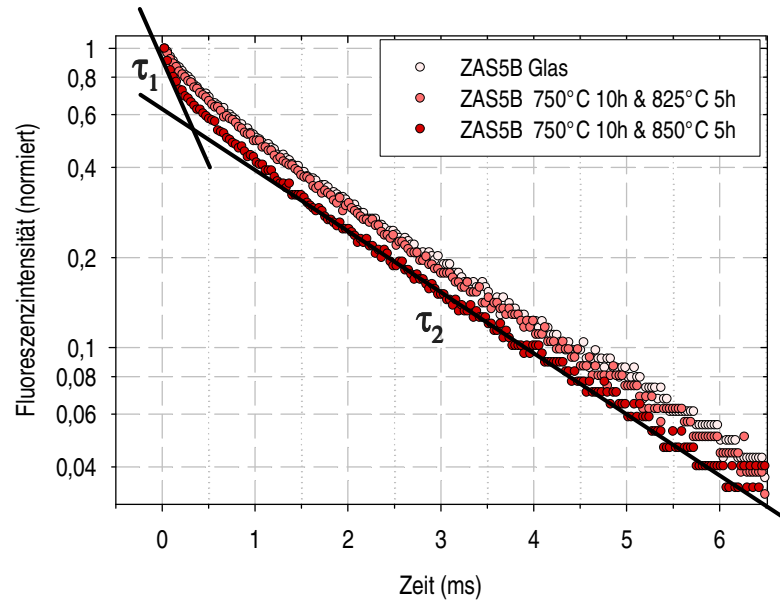


Abb. 4.45: Fluoreszenzabklingkurven für die 10^{20} Sm^{3+} -dotierten ZAS5B-Proben. Die Bildung von Kristallen führt zu einer teilweisen Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer (τ_1).

Nach Temperung bei 825°C für 5 Stunden in der zweiten Stufe zeigt sich keine Änderung des Fluoreszenzabklingverhaltens gegenüber dem Grundglas (Fluoreszenzlebensdauer τ_e ca. 1,7 ms). Alle Messungen ergeben jedoch zwei Fluoreszenzkomponenten, eine relativ schwache mit einer vergleichsweise kurzen Lebensdauer (steiler Verlauf der Kurve am Anfang der Messung) und eine starke, dominierende Fluoreszenzkomponente mit einer längeren Lebensdauer (flacherer Verlauf der Abklingkurve bei größeren Messzeiten).

In der ZAS5B-Probe nach Temperung bei 850°C für 5h zeigt sich eine Verstärkung der kurzen Komponente, was durch die Normierung zu einem Versatz dieser Kurve führt. Die Fluoreszenzlebensdauer der zweiten, längeren Komponente bleibt dabei konstant (paralleler Verlauf der Kurven). Die Ursache für die Verstärkung der kurzen Komponente könnte die lokale Erhöhung der Sm^{3+} -Konzentration um die gebildeten Kristalle sein.

4.4.12. Diskussion für die Glasproben ZAS5A, ZAS5B und ZAS5C

Die Experimente mit den Proben ZAS5A, B und C haben gezeigt, dass die Kristalle hauptsächlich von der Oberfläche ins Volumen der Glaskeramiken wachsen. Wahrscheinlich kommt die bevorzugte Oberflächenkristallisationstendenz dadurch zustande, dass beim Tempervorgang an Luft ein höheres Sauerstoffangebot bzw. eine katalytische Beeinflussung von Keimbildung und Kristallisation durch Wasserdampf und höhere Oberflächenenergie gegeben ist /1/.

Es ist sehr klar, dass sich die physikalischen Eigenschaften durch Temperung ändern. In einer nicht zu stark kristallisierenden Probe entstehen kleine Kristalle, was zu einer lokalen Erhöhung der Sm^{3+} -Konzentration in der restlichen Glasphase um die Kristalle herum führt. Die kleinen Kristalle blockieren kaum das Anregungslicht, jedoch wird es an den Kristallen mehrfach gestreut. Damit erhöht sich der Lichtweg, was wiederum zu einer vermehrten Anregung der Sm^{3+} -Ionen führt.

Die wichtigsten Ergebnisse der ZAS5A-, B- und C-Messungen sind:

- die Fluoreszenzintensität steigt durch Temperung
- die Kristallisation von Willemite sinkt mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt
- starke Oberflächenkristallisation
- geringe Kristallisation im Volumen

Zu den einzelnen Zusammensetzungen kann man sagen:

	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	Mol%
<u>ZAS5A</u>	45	10	45	100

- sehr starke Kristallisation bei Temperung 750°C/10h & 850°C/5h

<u>ZAS5B</u>	42.5	12.5	45	100
---------------------	-------------	-------------	-----------	------------

- starke Kristallisation bei Temperung 750°C/10h & 850°C/5h

<u>ZAS5C</u>	40	15	45	100
---------------------	-----------	-----------	-----------	------------

geringe Kristallisation bei Temperung 750°C/10h & 850°C/5h, Probe ist noch transluzent

- trotzdem Anstieg der Fluoreszenz durch Temperung

Ursache: Kristallisation von kleinen Willemite- und Gahnit-Kristallen?

ZAS5B und ZAS5C haben gute Voraussetzungen für transparente Glaskeramik mit hoher Fluoreszenz.

4.5. Charakterisierung der dotierten Gläser und Glaskeramiken mit dem Zusatz des Keimbildners ZrO_2 (BZ2, BZ3 und BZ4)

4.5.1. Zusammensetzung und Glasherstellung

Die bisher untersuchten Proben zeigten vor allem Oberflächenkristallisation. Eine gleichmäßige Kristallisation im ganzen Volumen wäre wünschenswert. Sind die Kristalle dabei hinreichend klein und treten in entsprechender Dichte auf, können die Eigenschaften der Kristalle mit der Transparenz von Glas kombiniert werden. Dazu ist es notwendig, die Keimbildungsraten groß und die Wachstumsgeschwindigkeiten klein zu halten [49]. Außerdem kann eine regelmäßige Kristallisation im ganzen Volumen die Fluoreszenz von Sm^{3+} in der Glaskeramik zusätzlich verstärken. Deshalb wurde die heterogene Keimbildung benutzt, um die Kristallisation im Volumen zu verbessern.

Für dieses Glassystem sind ZrO_2 -Keime besonders geeignet [2, 3, 20]. Zr^{4+} kann in der Glasstruktur wie Si^{4+} als Netzbildner wirken. Durch Temperung scheidet sich Zr^{4+} in Form von ZrO_2 aus [2] und stellt die Keime in der Glasstruktur dar.

Für die weiteren Versuche wurde ZAS5B als Grundzusammensetzung ausgewählt. ZAS5A zeigt allgemein eine zu starke Kristallisation und bei ZAS5C kristallisiert Gahnit auf der Oberfläche.

ZrO_2 wird additiv in drei Stufen zur ZAS5B-Zusammensetzung hinzugefügt. Tabelle 4.4 zeigt die Zusammensetzungen und die neuen Bezeichnungen dieser Gläser BZ0, BZ2, BZ3 und BZ4.

	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	Mol%	ZrO_2 (Mol)
Glas					
BZ0(ZAS5B)	42.5	12.5	45	100	0
BZ2	42.5	12.5	45	100	+2
BZ3	42.5	12.5	45	100	+3
BZ4	42.5	12.5	45	100	+4
Dotierung: $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$					

Tabelle 4.5: Zusammensetzung der Gläser BZ0, BZ2, BZ3 und BZ4.

Diese Gläser wurden wiederum mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotiert.

Die Herstellung der Gläser erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Es wurden nur in einen Block gegossene Gläser hergestellt.

BZ0-, BZ2- und BZ3-Glas zeigen weder Entmischung noch Kristallisation und sind transparent.

Auf der Oberfläche des gegossenen BZ4-Glases kristallisiert teilweise Gahnit.

4.5.2 Einfluss von Zr^{4+} auf die Fluoreszenz im Glas

Das Zr^{4+} -Ion mit Elektronenkonfiguration $4d^0$ absorbiert stark im UV-Bereich durch Charge-Transfer-Elektronenübergänge von Sauerstoffliganden zum Metallionenzentrum und kann im UV-VIS fluoreszieren [6].

Die Fluoreszenz von Zr^{4+} konnte im Glas nicht gefunden werden, da sie von der stärkeren Zn^{2+} -Fluoreszenz überlagert wird.

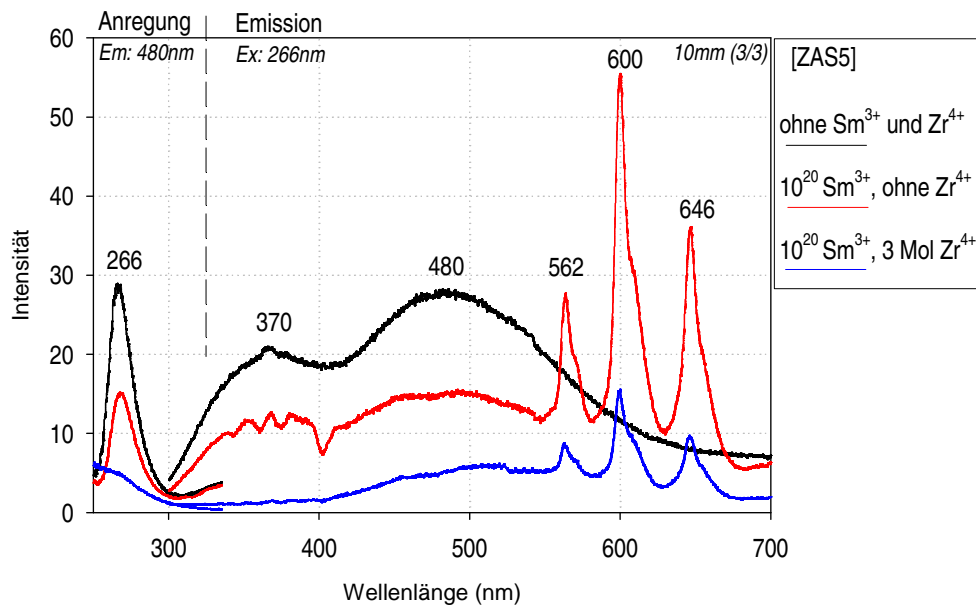


Abb. 4.46: Anregungs- und Emissionsspektren der ZAS5-Gläser mit Zr^{4+} und ohne Zr^{4+} ($\lambda_{Em} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{Ex} = 266 \text{ nm}$).

Abbildung 4.46 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von ZAS5- und BZ3-Glasproben. Zu sehen sind die Zn^{2+} -Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren im undotierten ZAS5-Glas (schwarze Kurve) und zusätzlich die überlagerte Sm^{3+} -Absorption bei ca. 350-400 nm und Fluoreszenz 550-650 nm in der dotierten ZAS5-Glasprobe (rote Kurve) (siehe auch Abschnitt 4.1.6). Das Auftreten der Sm^{3+} -Absorptionsbanden ist ein deutlicher Beweis für einen Energietransfer von Zn^{2+} zu Sm^{3+} bei UV-Anregung (~ 260 nm). Der Zusatz von 3 Mol% Zr^{4+} (BZ3, blaue Kurve) führt zu einer generellen Verminderung der Zn^{2+} -Fluoreszenz. Wahrscheinlich absorbiert Zr^{4+} in diesem Spektralbereich.

Allgemein kann man sagen, dass die Fluoreszenz von Zn^{2+} und Zr^{4+} kaum Einfluss auf die zu untersuchende Fluoreszenz von Sm^{3+} im Glas hat, da für diese Untersuchungen die Anregungswellenlänge bei 402 nm liegt, wo weder Zn^{2+} noch Zr^{4+} nicht angeregt werden können.

Abbildung 4.47 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in BZ-Gläsern. Die BZ-Gläser wurden mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotiert. Die Fluoreszenz der BZ3-Probe (3 Mol% ZrO_2) ist etwas stärker als die von BZ0 aber noch kleiner als die des gleich dotierten ZAS1-Glases (siehe Abb. 4.9).

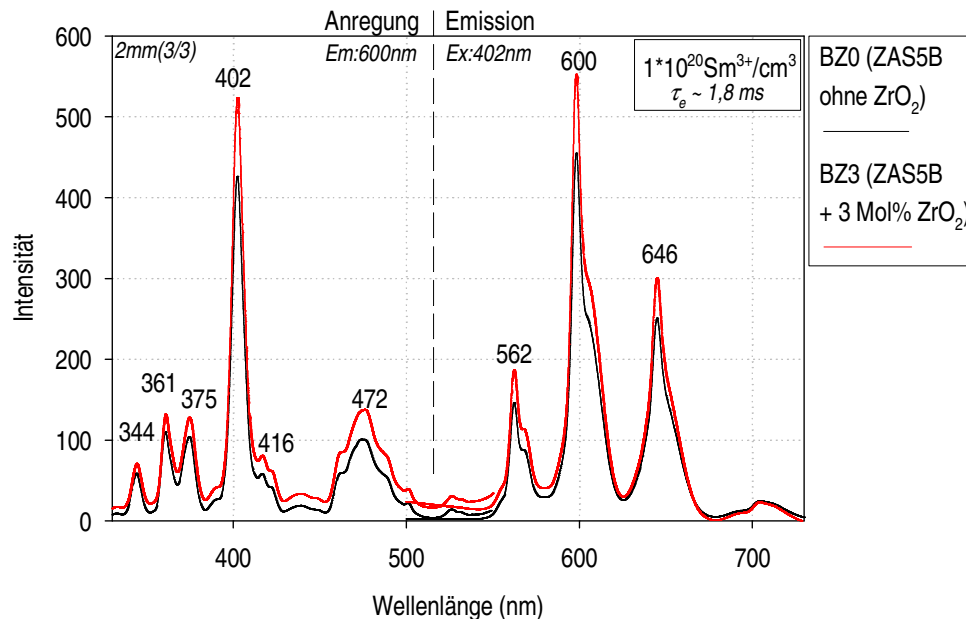


Abb. 4.47: Anregungs- und Emissionsspektrum von Sm^{3+} im Glas mit Zr^{4+} -Zusatz (BZ3) und ohne (BZ0). ZrO_2 hat kaum Einfluss auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} im Glas.

4.5.3. DTA-Untersuchungen der Gläser

Die Abbildung 4.48 zeigt DTA-Analysen der Gläser BZ0 und BZ4 und damit den Einfluss von ZrO_2 -Zusatz als Keimbildner auf das Kristallisationsverhalten der BZ-Gläser.

T_g liegt unverändert auch für alle BZ-Gläser um 700°C . Mit zunehmendem ZrO_2 -Gehalt in der Zusammensetzung steigt der exotherme Peak und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Ursache hierfür könnte sein, dass beim Erhitzungsprozess die Energie zunächst zur Keimbildung verwendet wird und die Kristallisation erst später einsetzt.

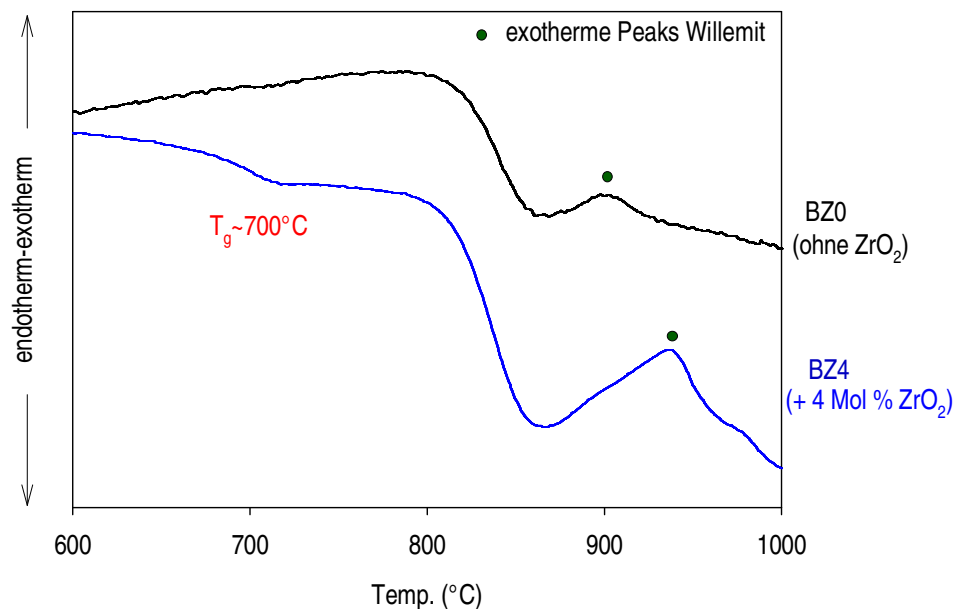


Abb. 4.48: Differenzthermoanalyse beim Aufheizen (10K/min) der Gläser BZ0 und BZ4.

Das Glas mit ZrO_2 hat einen höheren exothermen Peak.

4.5.4. Herstellung der Glaskeramiken

Die Glasproben wurden wieder in zwei Stufen getempert: in der ersten Stufe bei 750°C für 10 Stunden sollen möglichst viele Keime gebildet werden. Ziel der zweiten Temperung ist ein optimales Kristallwachstum. Hierzu wurden die Temperatur und die Zeit variiert (Abb. 4.49).

Die Glaskeramikproben wurden wie in Abb. 4.30 dargestellt für die Messungen vorbereitet.

Herstellung der Glaskeramiken

Temperung in zwei Stufen

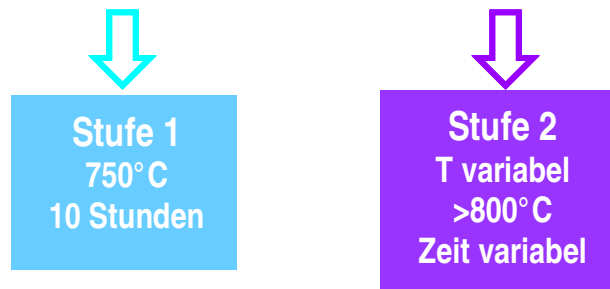


Abb. 4.49: Schematische Darstellung des Temperprozesses

4.5.5. Röntgendiffraktometeruntersuchungen

4.5.5.1. Einfluss von ZrO_2 auf die Kristallisation in den BZ-Glaskeramiken

In der Abbildung 4.50 sieht man die Unterschiede der Kristallisation zwischen einer Glaskeramik mit ZrO_2 und einer ohne ZrO_2 .

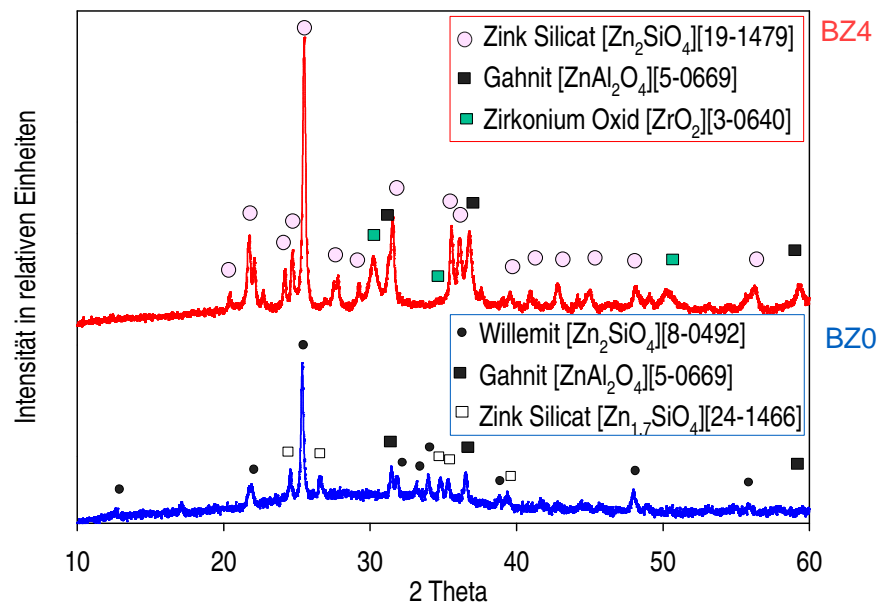


Abb. 4.50: Der Einfluss von ZrO_2 auf die Kristallisation der Proben.

BZ0 (ohne ZrO_2), Temperung: 750°C/10h & 850°C/5h.

BZ4 (BZ0 + 4 Mol% ZrO_2), Temperung: 750°C/10h & 825°C/5h.

BZ4 (rote Kurve) kristallisiert stärker und schon bei niedrigerer Temperatur (825°C) in der zweiten Stufe im Vergleich zu BZ0 (850°C) (blaue Kurve).

Außerdem zeigen sich unterschiedliche Kristallreflexe: bei der Glaskeramik mit 4 Mol% ZrO_2 gibt es Reflexe von Zinksilicat mit der JCPDS-Nummer 19-1479 und Reflexe von Gahnit und Zirkonoxid. Bei der Glaskeramik ohne ZrO_2 gibt es Reflexe von Zinksilicat mit anderer Struktur (JCPDS 24-1466) und Reflexe von Willemit und Gahnit.

4.5.5.2. Einfluss der ZrO_2 -Konzentration auf die Kristallisation in den BZ-Glaskeramiken

In Abbildung 4.51 wird der Einfluss der ZrO_2 -Konzentration auf die Kristallisation nach Temperung bei 750°C für 10h und bei 825°C für 5h dargestellt.

Für BZ2 zeigt das Röntgendiagramm kaum Kristallreflexe. Für BZ3 sind sie etwas klarer und für BZ4 sehr deutlich. Wenn BZ2 und BZ3 länger getempert werden, erscheinen dieselben Reflexe wie bei BZ4. BZ4 bildet also schneller Kristalle als BZ2 und BZ3. ZrO_2 unterstützt die Kristallisation.

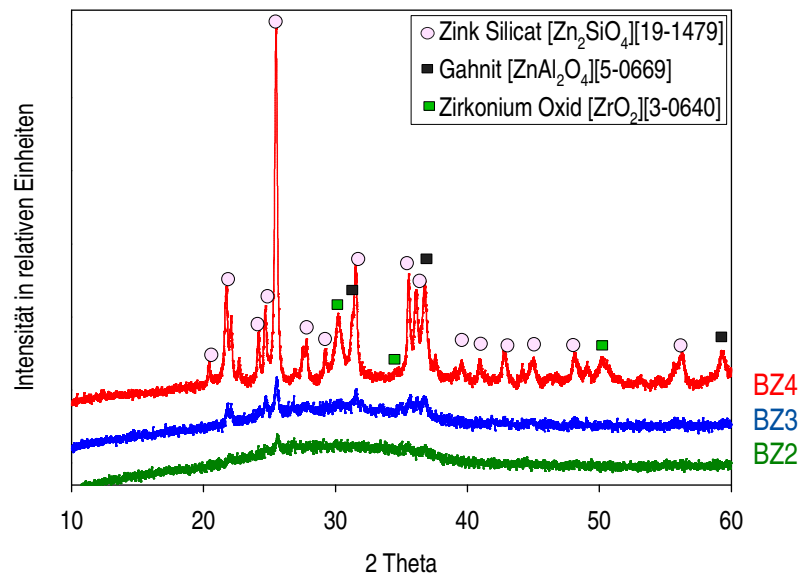


Abb. 4.51: Einfluss der ZrO_2 -Konzentration auf die Kristallisation in den Gläsern BZ2, BZ3 und BZ4 (Temperung: 750°C/10h & 825°C/5h).

Das Glas mit höherem ZrO_2 -Gehalt zeigt eine stärkere Kristallisation.

4.5.6. REM- und TEM-Aufnahmen

Die Abbildung 4.52 zeigt REM- (a) und TEM-Aufnahmen (b, c) der BZ4-Glaskeramik aus dem Probenvolumen nach Temperung bei 750°C für 10h und 800°C für 3h. Die Probe ist teilweise kristallisiert aber noch transluzent. Der Zusatz von ZrO_2 in der Zusammensetzung verbessert die Kristallisation im Glasvolumen.

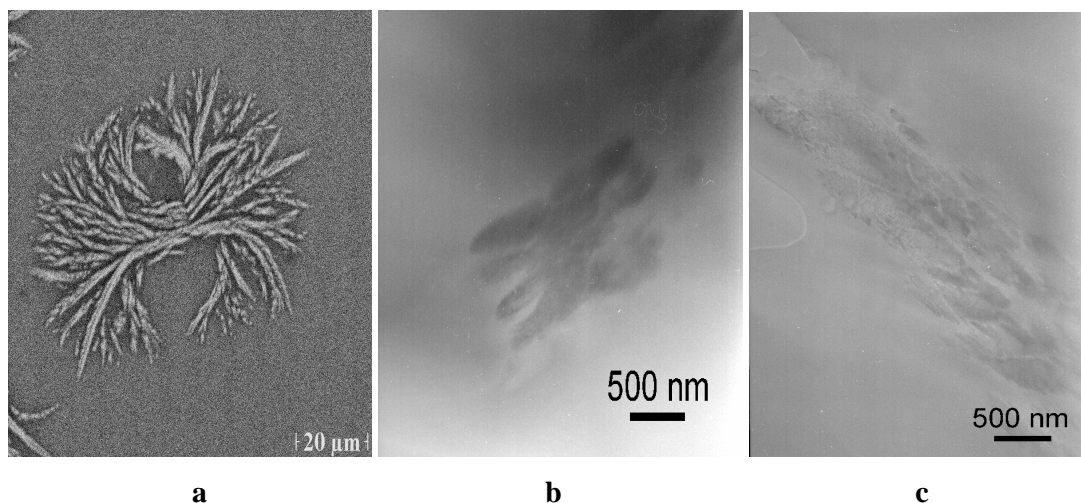


Abb. 4.52: REM- (a) und TEM-Aufnahmen (b, c) aus dem Volumen einer BZ4-Glaskeramik (Temperung: 750°C/10h & 800°C/3h).

ZrO_2 hat die Kristallisation im Volumen unterstützt.

In den Aufnahmen kann man einen großen Kristallisationsbereich (REM) und kleine Kristalle von ungefähr 100 nm bis 500 nm Größe erkennen. Eine regelmäßige Kristallisation im Nanobereich konnte nicht erreicht werden.

4.5.7. Absorptionsmessungen

Die Abbildung 4.53 zeigt die Absorption im UV-Bereich von verschiedenen $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Sm}^{3+}$ -dotierten BZ3-Proben nach Temperung bei 750°C für 10h und 825°C für 2, 5 und 7 Stunden. Die BZ3-Probe nach Temperung für 5h in der zweiten Stufe zeigt die größte Absorptionsbande bei 402 nm (blaue Kurve), obwohl die Dotierungskonzentration für alle Proben $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ ist. Diese Probe hat also eine effektivere Absorption der Sm^{3+} -Ionen.

Die Messungen an getemperten BZ2- und BZ4-Proben führten zu ähnlichen Ergebnissen (nicht gezeigt).

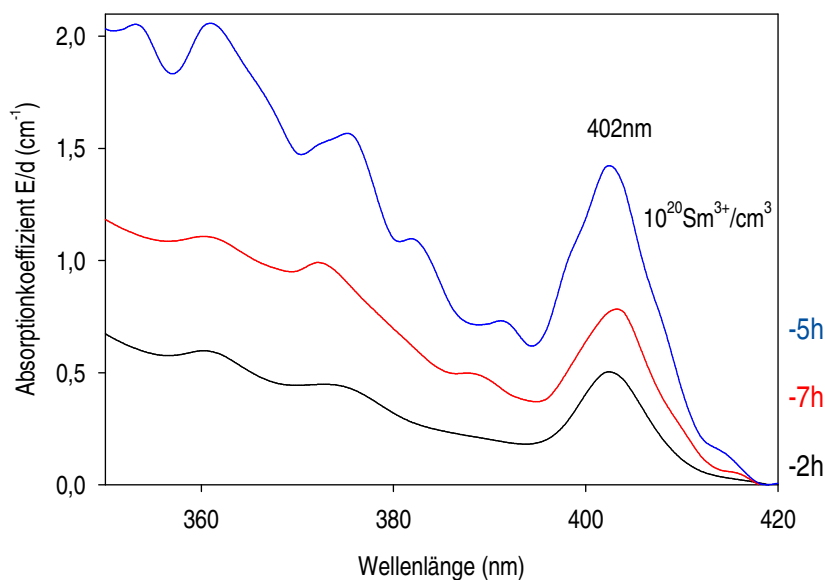


Abb. 4.53: Änderung der Absorption von Sm^{3+} in getemperten BZ3-Proben (Temperung: $750^\circ\text{C}/10\text{h}$ & $825^\circ\text{C}/2, 5, 7\text{h}$). Trotz konstanter Dotierung zeigt BZ3 nach Temperung von 5h in der zweiten Stufe die stärkste Sm^{3+} -Absorption.

4.5.8. IR-Untersuchungen

Abbildung 4.54 zeigt die IR-Reflexionsspektren der BZ0-Probe nach Temperung bei 750°C für 10h & 850°C für 5h und der BZ3-Proben nach Temperung bei 750°C für 10h & 850°C für 2, 5 und 7h.

Für die relativ stark kristallisierte BZ0-Glaskeramik (rote Kurve) erkennt man die deutlichere Ausbildung der einzelnen Banden. Gut zu erkennen sind die Banden der $[\text{ZnO}_4]^{2-}$ - und $[\text{AlO}_6]^{3-}$ -Gruppen der Willemite- und Gahnit-Kristalle und die Bande der Q^0 -, Q^1 - und Q^2 -Gruppen.

Für die kaum kristallisierten BZ3-Proben nach Temperung bei 825°C für 2h (nicht gezeigt) oder 5h in der zweiten Stufe (grüne Kurve) zeigen sich die Si–O-Streckschwingungen in den Q^1 - und Q^2 -Gruppen bei ca. 950 nm und in den Q^3 - und Q^4 -Gruppen bei ca. 1100 nm nur vergleichsweise unscharf. Dies entspricht der IR-Reflexion des Grundglases (nicht gezeigt).

Bei BZ3 zeigen sich erst Unterschiede nach der Temperung bei 825°C für 7h in der zweiten Stufe (blaue Kurve). Die Banden der $[\text{ZnO}_4]^{2-}$ - und Q^0 -Gruppen deuten auf die Bildung von Willemit-Kristallen hin. $[\text{AlO}_6]^{3-}$ -Banden wurde bei diesen getemperten BZ3-Proben nicht gefunden.

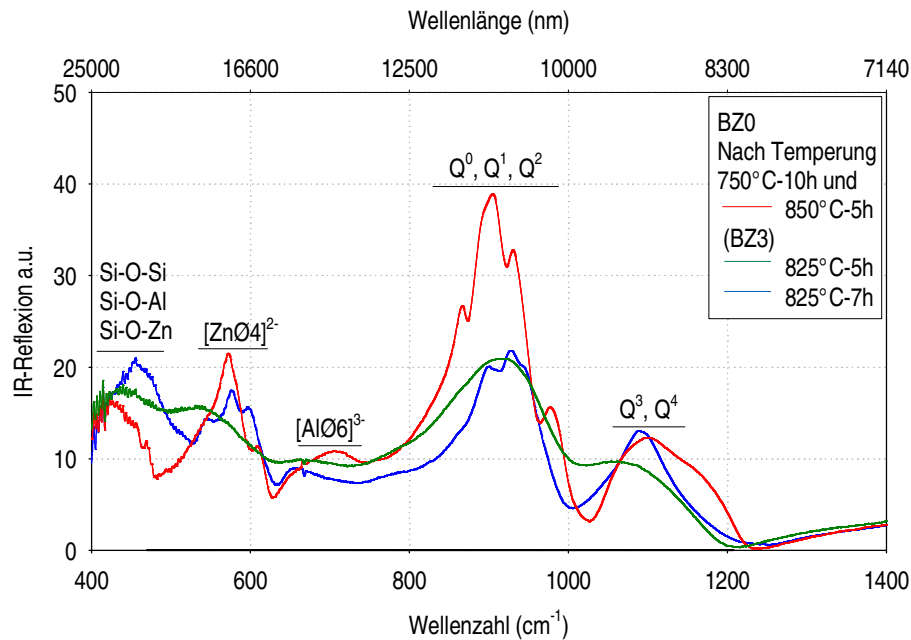


Abb. 4.54: Änderung der IR-Reflexion beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik (BZ3- und BZ0-Glas).

4.5.9. Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

EDX erlaubt die direkte Messung der lokalen Zusammensetzung in der TEM-Aufnahme einer Probe. Die Messung ist jedoch meist nicht sehr genau, da die exakte räumliche Fokussierung des Elektronenstrahls schwierig ist. Trotzdem kann eine solche Untersuchung zum Vergleich mit anderen Messungen herangezogen werden.

So wurde eine relativ stark kristallisierte BZ3-Probe (Temperung bei 750°C/10h & 825°C/5h) durch EDX analysiert.

Tabelle 4.6 zeigt die an verschiedenen Positionen ermittelten Zusammensetzungen der Glaskeramik.

Grundglas (BZ3)		Zusammensetzung (Ma%)				
		ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	Sm ₂ O ₃
		44,3	16,3	34,1	4,7	0,83
Glaskeramik Temperung 750°C/10h & 825°C/5h	Messposition					
	im klaren Glas (I)	41,87	16,85	35,78	4,65	0,84
	Matrix im Kristall (II)	42,00	17,87	34,36	5,22	0,54
	Matrix neben Kristall (III)	44,53	16,75	33,35	4,66	0,70
	im Kristall (IV)	53,77	11,58	30,48	3,87	0,00

Tabelle 4.6: Mit EDX ermittelte Zusammensetzung der BZ3-Probe an verschiedenen Positionen.

Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen in der Restglasphase (Positionen I, II, III) zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit der theoretischen Zusammensetzung des Glases. Die Messung im Kristall (Position IV) zeigt eine deutliche Anreicherung von Zink bei gleichzeitiger Verringerung des Aluminium-Gehaltes. Dies deutet auf Willemit als vermessene Kristallphase hin. Außerdem bestätigt diese Messung das Verbleiben von Sm³⁺ in der Matrixphase (Glas).

4.5.10. Änderung der Dichte des Glases durch Temperung

Durch Temperung kristallisiert die Glasprobe, damit verändert sich ihre Dichte. Bei den getemperten Glasproben, bei welchen große Fluoreszenzänderungen auftreten, wurde auch die Dichte geprüft.

Die Tabelle 4.7 zeigt die Dichte der BZ-Proben. Von BZ0 bis BZ4 steigt die Dichte der Gläser mit zunehmendem ZrO₂-Zusatz (3,56 g/cm³), trotzdem ist sie noch kleiner als die von ZAS6 (3,64 g/cm³) (siehe Tabelle 3.1).

Die Dichte des BZ2-Glases und die Dichte der BZ2-Glaskeramiken sind kaum unterschiedlich. Dies gilt jeweils auch für BZ3- und BZ4-Gläser und -Glaskeramiken.

Die Proben, die in der zweiten Stufe bei höherer Temperatur getempert wurden, kristallisieren stark. Durch die Kristallisation entstehen kleine Risse in diesen Proben, damit haben diese eine etwas kleinere Dichte.

Probe	Dichte (g / cm ³)			
	Glas	Glaskeramik		
		Temperung bei 750°C für 10h und:		
BZ0	3.47	800°C-5h 3.47	825°C-5h 3.49	850°C-5h 3.46
BZ2	3.53	825°C-5h 3.53	825°C -7h 3.53	825°C-10h 3.53
BZ3	3.54	825°C-2h 3.57	825°C-5h 3.54	825°C-7h 3.54
BZ4	3.56	800°C-1h 3.61	800°C-5h 3.55	850°C-5h 3.46

Tabelle 4.7: Dichte der Glaskeramiken BZ0, BZ2, BZ3 und BZ4 nach verschiedenen Temperungen.

Der Dichtewert hat Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Probe. Auf die Fluoreszenzintensität der Gläser und Glaskeramiken hat die Dichte nur geringen Einfluss.

4.5.11. Einfluss der Temperung auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der einzelnen Proben

4.5.11.1. Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der BZ2-Proben

Zunächst wurde der Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation der BZ2-Proben untersucht.

Die Abbildung 4.55 zeigt die Röntgendiagramme der BZ2-Proben nach Temperung bei 750°C für 10 Stunden in der ersten Stufe und 825°C für 5, 7 und 10 Stunden in der zweiten Stufe. Nach Temperung von 5h oder von 7h in der zweiten Stufe kristallisieren die Proben kaum. Nach Temperung bei 825°C für 10h in der zweiten Stufe zeigen sich deutliche Kristallreflexe von Zinksilicat, Gahnit und ZrO₂.

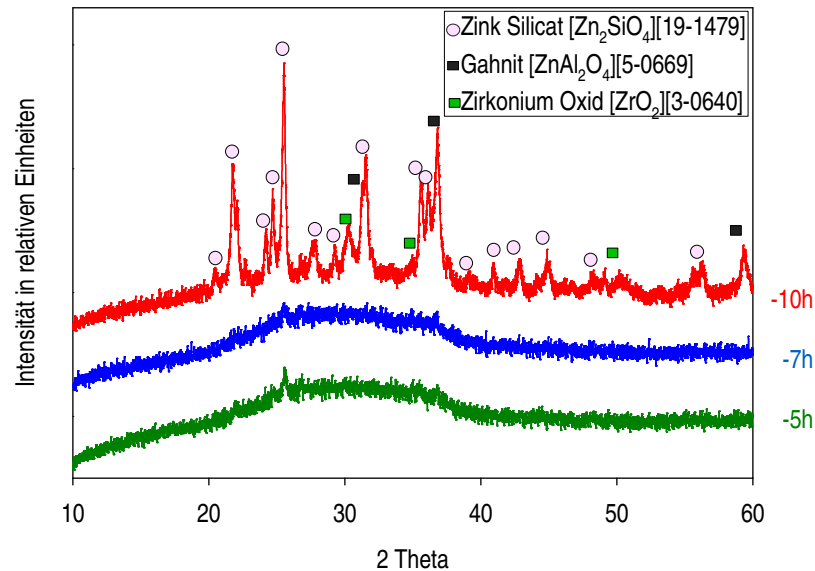


Abb. 4.55: XRD der BZ2-Proben (Temperung: 750°C/10h & 825°C/5, 7, 10h).

Die stärksten Kristallreflexe zeigen sich nach Temperung von 10h in der zweiten Stufe.

In Abbildung 4.56 sieht man den Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz von Sm³⁺ in den BZ2-Proben.

Nach Temperung von 10h in der zweiten Stufe zeigt sich eine deutliche Kristallisation in der BZ2-Probe. Die Probe ist teilweise stark getrübt aber noch transluzent.

Die Kristallisation hat einen großen Einfluss auf die Fluoreszenz von Sm³⁺ in der Probe. Die Fluoreszenzintensität dieser Probe (rote Kurve) ist ungefähr 8 mal größer als die des Grundglases.

Die BZ2-Probe nach Temperung von 7h in der zweiten Stufe ist noch klar. Ihre Fluoreszenzintensität (blaue Kurve) ist ungefähr 2 mal größer als die des Grundglases.

Nach Temperung von nur 5h in der zweiten Stufe zeigt sich noch keine Fluoreszenzverstärkung gegenüber dem Grundglas (schwarze Kurve).

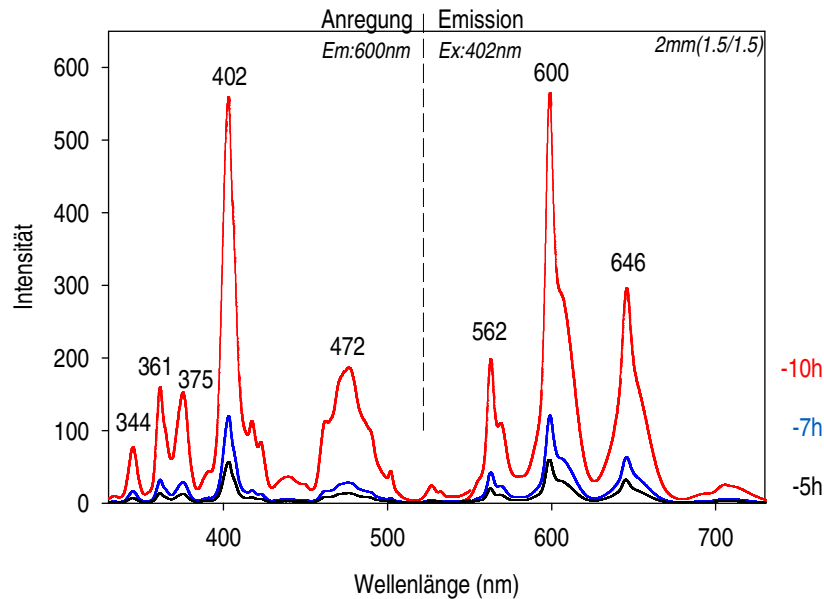


Abb. 4.56: Einfluss der Kristallisation (Temper-Zeit) auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den BZ2-Proben (Temperung: 750°C/10h & 825°C/5, 7, 10h).

4.5.11.2. Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der BZ3-Proben

Die Abbildung 4.57 zeigt den Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation der BZ3-Proben nach Temperung bei 750°C für 10 Stunden in der ersten Stufe und 825°C für 2, 5 und 7 Stunden in der zweiten Stufe.

Bei BZ3 zeigen sich die ersten Kristallreflexe schon nach Temperung von 5h in der zweiten Stufe und stärkere Kristallreflexe bei der Probe nach Temperung von 7 Stunden. BZ3 kristallisiert schneller als BZ2.

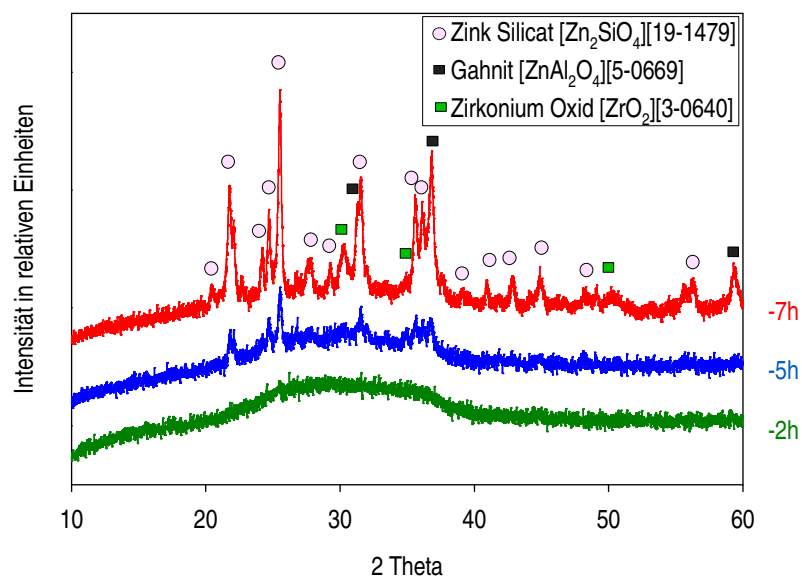


Abb. 4.57: XRD der BZ3-Proben (Temperung: 750°C/10h & 825°C/2, 5, 7h).

Je länger die Temper-Zeit, desto stärker die Kristallisation in den Proben.

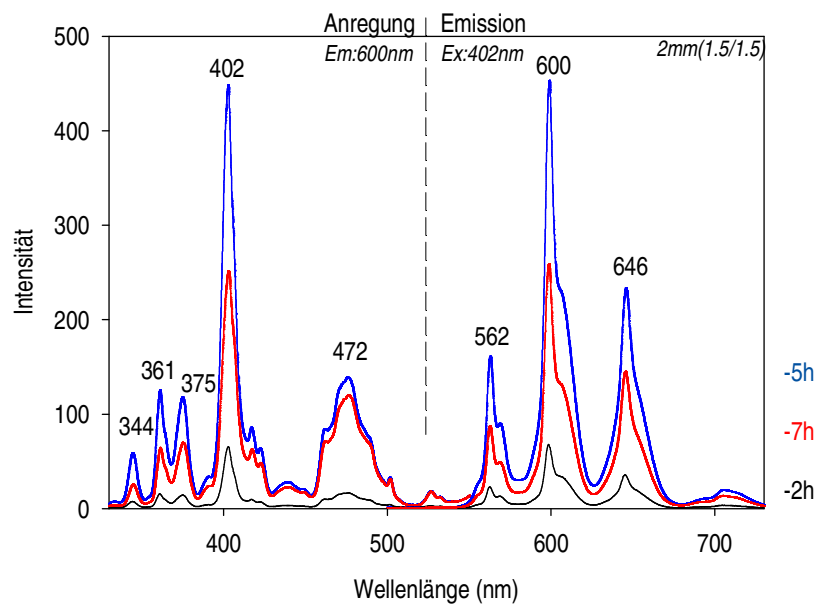


Abb. 4.58: Einfluss der Kristallisation (Temper-Zeit) auf die Anregungs- und

Emissionsspektren von Sm^{3+} in den BZ3-Proben (Temperung: 750°C/10h & 825°C/2, 5, 7h). Bei zu starker Kristallisation sinkt die Fluoreszenzintensität wieder.

Die Abbildung 4.58 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den BZ3-Proben nach Temperung bei 750°C für 10h und 825°C für 2h (schwarze Kurve), 5h (blaue Kurve) und 7h (rote Kurve) in der zweiten Stufe.

Die stärkste Fluoreszenz hat die Probe nach Temperung von 5h in der zweiten Stufe. Nach Temperung von 7h in der zweiten Stufe nimmt die Fluoreszenz wieder ab. Verantwortlich dafür ist die sehr starke Kristallisation dieser Probe, die ein Eindringen des Anregungslichtes noch gering. Das führt zu hoher lokaler Sm^{3+} -Konzentration und zum Fluoreszenzlöschen.

4.5.11.3. Einfluss der Temper-Zeit und Temper-Temperatur auf die Kristallisation und die Fluoreszenz der BZ4-Proben

In Abbildung 4.59 sieht man den Einfluss der Temper-Zeit und Temper-Temperatur auf die Kristallisation des BZ4-Glases. BZ4 zeigt schon eine starke Kristallisation bei 800°C .

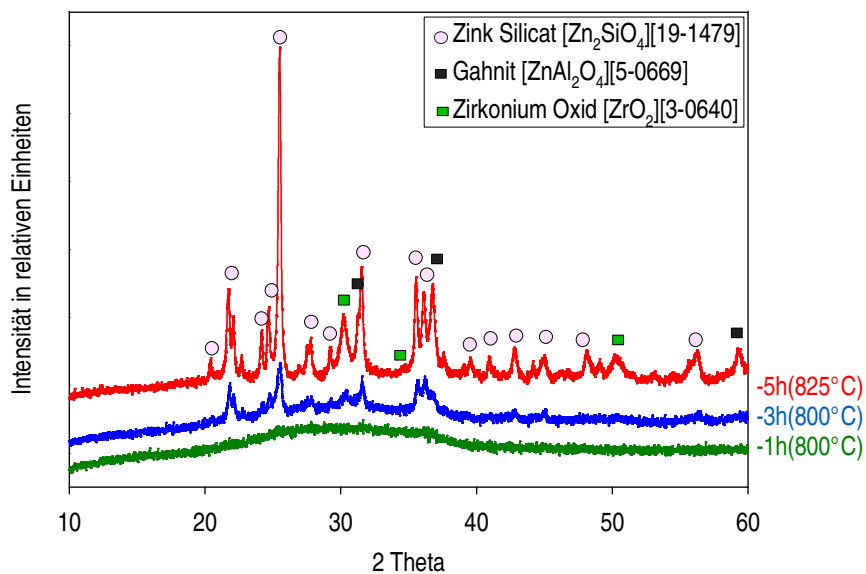


Abb. 4.59: XRD der BZ4-Proben (Temperung: $750^\circ\text{C}/10\text{h}$ & $800^\circ\text{C}/1, 3\text{h}$ und $825^\circ\text{C}/5\text{h}$).

Die Proben kristallisieren mit zunehmender Temper-Zeit und Temper-Temperatur stärker.

Nach Temperung bei 750°C für 10h und 800°C für 3h kristallisiert BZ4 ähnlich wie BZ3 nach Temperung bei 750°C für 10h und 825°C für 5h.

Die Röntgenreflexe der Proben nach Temperung bei 800°C für 1h und für 3h in der zweiten Stufe zeigen, dass der Einfluss der Temper-Zeit auf die Kristallisation auch sehr groß ist.

Bei der Probe nach Temperung bei 825°C für 5h in der zweiten Stufe zeigen sich die stärksten Kristallreflexe.

Damit kann man sagen, dass die Proben mit zunehmender Temper-Zeit und Temper-Temperatur stärker kristallisieren.

Die Abbildung 4.60 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den BZ4-Proben nach Temperung bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und 800°C für 1h (schwarze Kurve), 3h (blaue Kurve) und 825°C für 5h (rote Kurve) in der zweiten Stufe.

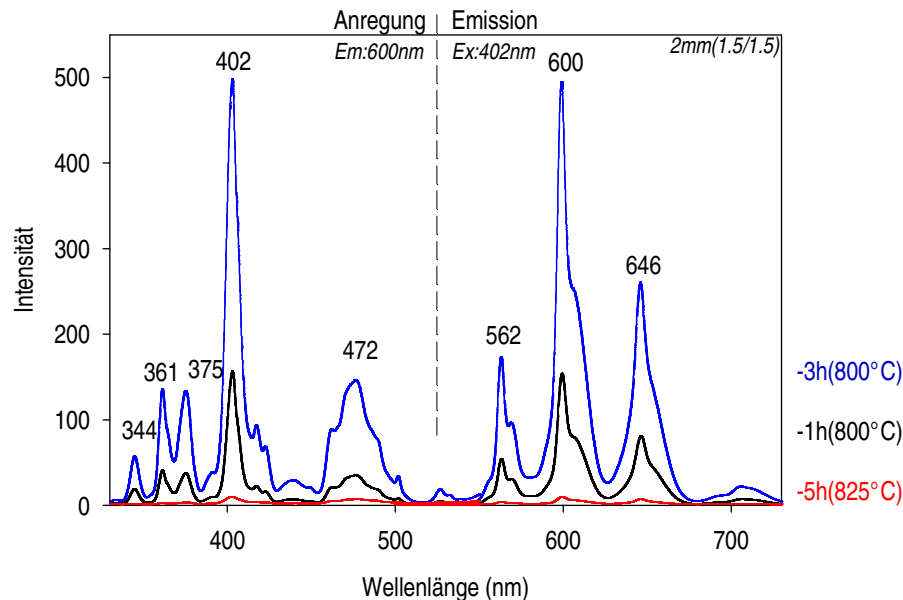


Abb. 4.60: Einfluss der Kristallisation (Temperung) auf die Anregungs- und Emissionsspektren von Sm^{3+} in den BZ4-Proben (Temperung: 750°C/10h & 800°C/1, 3h und 825°C/5h).

Bei zu stark kristallisierenden Proben sinkt die Fluoreszenz rapide.

Hier wird besonders deutlich, dass eine starke Kristallisation in den Proben die Fluoreszenzintensität negativ beeinflusst.

Bei der BZ4-Probe nach Temperung von 5h in der zweiten Stufe sinkt die Fluoreszenz unter die Fluoreszenz des Grundglases.

Die größte Fluoreszenzintensität wurde hier bei der relativ schwach kristallisierenden Probe nach Temperung bei 750°C für 10h und 800°C für 3h (blaue Kurve) gefunden.

Bei der kaum kristallisierenden Probe (schwarze Kurve) zeigt sich die Fluoreszenz genauso groß wie die des Grundglases.

4.5.11.4 Fluoreszenzlebensdauer

Abbildung 4.61 zeigt die Fluoreszenzabklingkurven der BZ3-Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Im Wesentlichen zeigen sich dieselben Ergebnisse wie bei den Messungen für die ZAS5B-Proben (siehe Abschnitt 4.4.11).

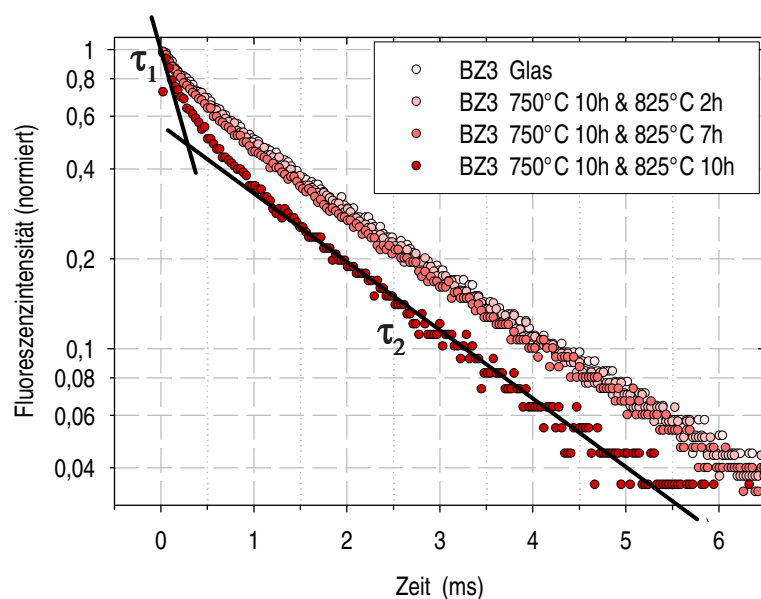


Abb. 4.61: Fluoreszenzabklingkurven für die 10^{20} Sm^{3+} -dotierten BZ3-Proben.

Die Bildung von Kristallen führt zu einer teilweisen Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer (τ_1).

Nach Temperung bei 825°C für 2 oder 7 Stunden in der zweiten Stufe zeigt sich kaum eine Änderung des Fluoreszenzabklingverhaltens gegenüber dem des Grundglases. Alle Messungen ergeben wieder zwei Fluoreszenzkomponenten, eine relativ schwache mit einer vergleichsweise kurzen Lebensdauer (steiler Verlauf der Kurve am Anfang der Messung) und eine starke, dominierende Fluoreszenzkomponente mit einer längeren Lebensdauer (flacherer Verlauf der Abklingkurve bei größeren Messzeiten).

In der BZ3-Probe nach Temperung bei 825°C für 10h zeigt sich wieder eine Verstärkung der kurzen Komponente. Die Fluoreszenzlebensdauer der zweiten, längeren Komponente bleibt dabei wieder nahezu konstant (paralleler Verlauf der Kurven bei größeren Messzeiten).

Die Ursache für die Verstärkung der kurzen Komponente könnte die lokale Erhöhung der Sm^{3+} -Konzentration um die gebildeten Kristalle sein.

4.5.11.5. Diskussion für die BZ2-, BZ3- und BZ4-Proben

Die Ergebnisse der Fluoreszenzuntersuchungen wurden in folgendem Diagramm zusammenfasst (Abb. 4.62).

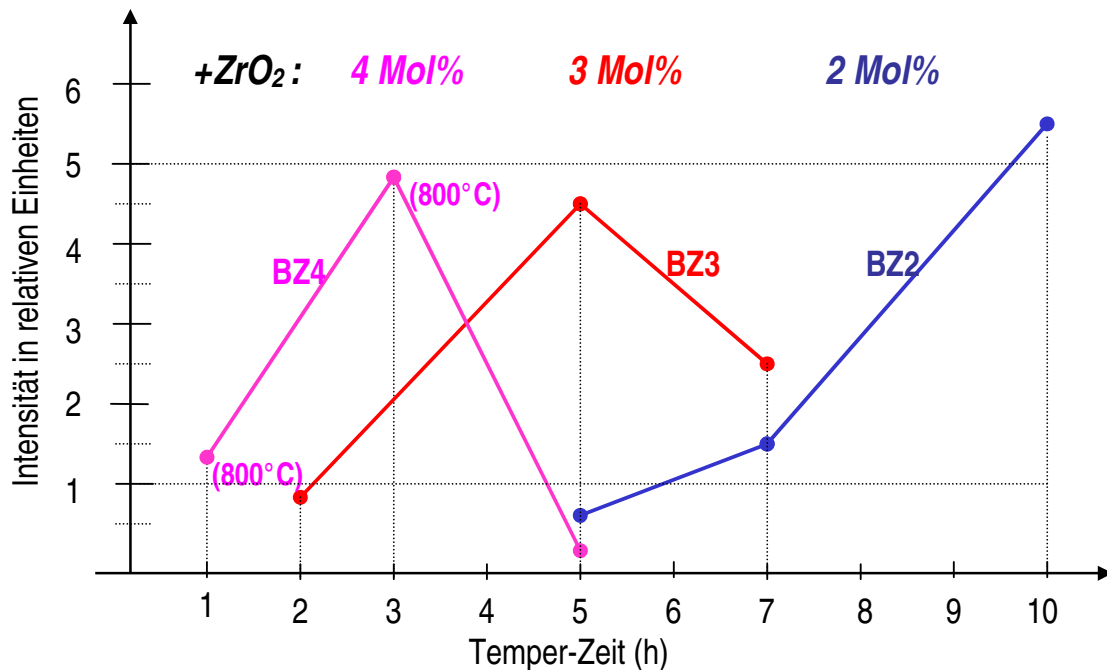


Abb. 4.62: Änderung der maximalen Fluoreszenzintensität des Sm^{3+} -Peaks bei 600 nm in Abhängigkeit von der Temper-Zeit und ZrO_2 -Zusatz. Durch Temperung verstärkt sich die Fluoreszenz zunächst, bei zu starker Kristallisation sinkt sie wieder.

Man sieht die Änderungen der Fluoreszenzintensität bei den BZ2-, BZ3- und BZ4-Proben in Abhängigkeit von der Temper-Zeit in der zweiten Stufe. Die Proben mit geringerem ZrO_2 -Gehalt brauchen längere Temper-Zeiten oder höhere Temperaturen um zu kristallisieren.

Die Fluoreszenzintensität ist eng mit der Stärke der Kristallisation verbunden. Die Proben, die zu schwach oder zu stark kristallisieren, haben eine relativ schwache Fluoreszenzintensität.

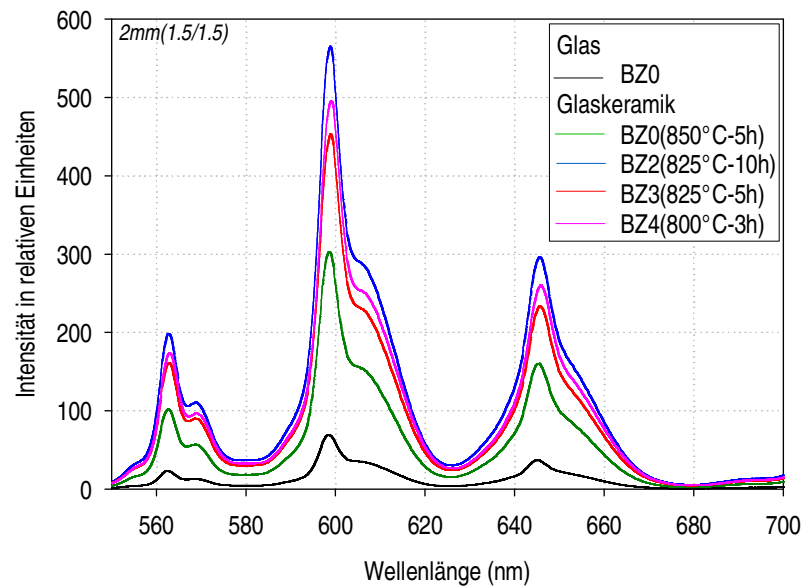


Abb. 4.63: Emissionsspektren in Sm^{3+} in den BZ-Proben (Temperatur: $750^\circ\text{C}/10\text{h}$ & wie in Legende beschrieben). Die Fluoreszenzintensität der BZ2-Glaskeramik ist ungefähr 8 mal größer als die des Grundglases (BZ0).

Die Abbildung 4.63 zeigt die jeweils stärksten Emissionsspektren von Sm^{3+} in den BZ-Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{Sm}^{3+} \text{cm}^{-3}$.

Dadurch sieht man die Änderung der Fluoreszenz beim Übergang vom Glas (schwarze Kurve) zur Glaskeramik ohne ZrO_2 (grüne Kurve) und zu Glaskeramiken mit ZrO_2 (restliche Kurven). Die neuen Glaskeramiken mit ZrO_2 -Zusatz zeigen allgemein eine stärkere Fluoreszenz als die Glaskeramiken ohne ZrO_2 . Die maximale Fluoreszenzintensität der BZ2-Glaskeramik (blaue Kurve) ist ungefähr 8 mal größer als die des Grundglases (BZ0).

Zusammenfassend kann man sagen:

- der Zusatz von ZrO_2 hat die gesteuerte Kristallisation unterstützt
 - tiefere Kristallisationstemperaturen und kürzere Temper-Zeiten
 - Verbesserung der Kristallisation im Volumen
- durch verbesserte Volumen kristallisation Erhöhung der Fluoreszenzintensität:
 - bei der Glaskeramik mit Zusatz von 2 Mol % zeigt sich die stärkste Fluoreszenz von Sm^{3+} .
- dennoch: Herstellung von transparenten Glaskeramiken noch nicht gelungen

4.6. Diskussion von allen Ergebnissen

4.6.1. Gläser

Für die Gläser im System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit verschiedenen Zusammensetzungen wurden die physikalischen Eigenschaften wie T_g , Dichte, Brechzahl, Abbesche Zahl, Absorption, Fluoreszenz, eventuelle Phasentrennung und Kristallisationsverhalten untersucht.

Die Gläser entmischen zum Teil stark. Es scheiden sich SiO_2 -reiche Tröpfchen aus. Der Entmischungsgrad des Glases hängt vom SiO_2 - und ZnO -Gehalt ab und hat einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften und auf die Kristallisation. Gläser mit einem SiO_2 -Gehalt von mehr als 80 Mol% zeigen Phasentrennung in ZnO - und Al_2O_3 -reiche Tröpfchen und eine SiO_2 -reiche Restglasphase [2]. Eine Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes in den untersuchten Gläsern sollte also keine Verbesserung der Homogenität der Gläser bringen. Deswegen wurde der SiO_2 -Gehalt kontinuierlich verringert (ZAS1 mit höchstem SiO_2 -Gehalt, ZAS6 mit geringstem). Bei der Abkühlung der ZAS6-Glasschmelze zeigte sich teilweise Kristallisation von Willemite (höchster ZnO -Gehalt). ZAS5 war für die weiteren Versuche am besten geeignet. Durch Zusatz von Al_2O_3 konnte die Kristallisation weiter verringert werden (ZAS5A, B und C). Bei der Abkühlung der ZAS5C-Glasschmelze kristallisierte jedoch Gahnit (höchster Al_2O_3 -Gehalt).

In der dritten Phase der Untersuchungen wurde der ZAS5B-Zusammensetzung ZrO_2 als Keimbildner zugefügt, um die Kristallisation im Volumen zu verbessern. Die so erhaltenen BZ-Gläser mit ZrO_2 -Zusatz zeigen ähnliche physikalische Eigenschaften wie die Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5(A), ZAS6, ZAS5B und ZAS5C (Tabelle 3.1). Gahnit kristallisiert teilweise auf der Oberfläche des gegossenen BZ4-Glases. Deshalb wurde nicht mehr als 4 Mol% ZrO_2 verwendet.

Die Dotierung der Gläser mit Sm^{3+} hat gezeigt, dass die Sm^{3+} -Ionen nicht in die SiO_2 -reiche Phase gehen. Dies führt zu einer Anreicherung von Sm^{3+} in der ZnO - und Al_2O_3 -reichen Restglasphase. In Verbindung mit Streueffekten durch Entmischung kommt es deshalb zu einer Verstärkung der Fluoreszenz.

Die Fluoreszenz von Zn^{2+} und Zr^{4+} hat kaum Einfluss auf die zu untersuchende Fluoreszenz von Sm^{3+} im Glas, da für diese Untersuchungen die Anregungswellenlänge bei 402 nm liegt, wo Zn^{2+} und Zr^{4+} nicht angeregt wird.

4.6.2. Glaskeramiken

4.6.2.1. Einflussfaktoren auf die Kristallisation im Glas

Einfluss der Phasentrennung

Die Ausscheidung der SiO_2 -Tröpfchen hängt von der Zusammensetzung des Glases ab. Keimbildungsvorgänge wurden durch Mikrophasenbildung in der Regel erleichtert. Die auf diese Weise erreichte Primärkristallisation (zumeist an den Grenzen der Tröpfchen), stellt den Beginn der Kristallisation dar.

In den untersuchten Gläsern wachsen die Kristalle durch Temperung dendritisch oder als Nadeln (nach Temperung 900°C für 3h). Tempert man die Gläser bei niedrigeren Temperaturen, zeigt sich vor allem Oberflächenkristallisation. Aus diesen Gründen ist es in diesem Glassystem schwierig, transparente Glaskeramiken herzustellen. Hierzu müsste man ein Glas mit sehr geringerer Phasentrennungstendenz und hohem Gehalt an Keimbildnern verwenden.

Einfluss des Temperprozesses auf die Kristallisation

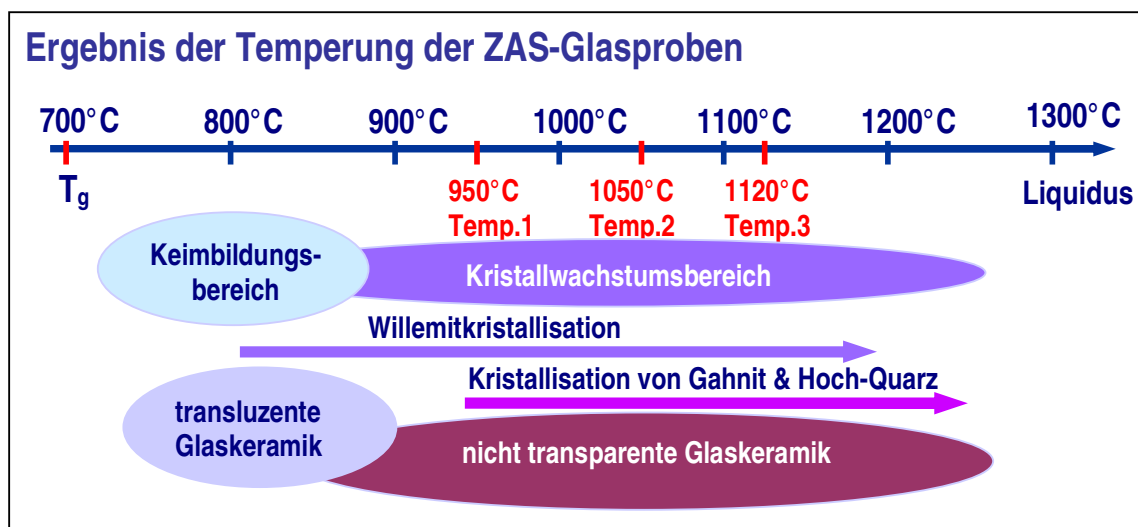


Abb. 4.64: Schema der Änderungen der untersuchten Gläser durch einstufige Temperung

Die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der unterschiedlich getemperten Proben hat gezeigt:

- je länger die Temperzeit, desto stärker die Kristallisation
- je höher die Temper-Temperatur, desto schneller die Kristallisation.

Zunächst wurden die Proben nur in einer Stufe getempert, bei jeweils 950°C, 1050°C und 1120°C für 3 Stunden. Ab ungefähr 850°C kristallisiert Willemit, bei höheren Temperaturen ab ungefähr 1000°C kristallisieren zusätzlich Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle. Hauptkristallphase ist in diesen Glaskeramiken Willemit. Allgemein kristallisieren die Proben sehr stark. Aufgrund der REM-Aufnahmen kann man den Anteil an Restglasphase auf ungefähr 10% abschätzen. Bei der ZAS1-Probe nach Temperung bei 1120°C für 3 Stunden sieht man die Kristalle in REM & TEM deutlich, die Größe der Kristalle liegt ungefähr bei 4 µm für Willemit und 50 nm für Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle (Abb. 4.24b).

Um die Kristallisation besser kontrollieren zu können, wurden die weiteren Temperungen in zwei Stufen durchgeführt (Abb. 4.65): zuerst bei 750°C um möglichst viele Keime zu bilden, dann in der zweiten Stufe im Kristallwachstumsbereich bei höheren Temperaturen. Dabei wurde die Temperatur zwischen 800°C und 850°C (950°C) variiert.

Herstellung der Glaskeramiken

Temperung in zwei Stufen

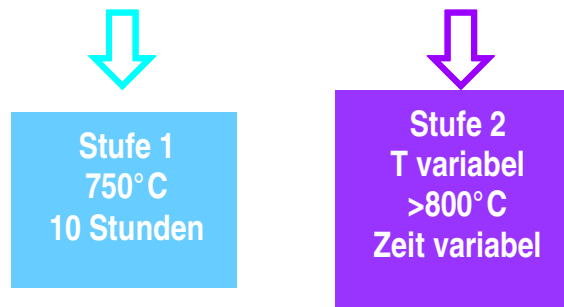


Abb. 4.65: Schematische Darstellung des Temperprozesses in zwei Stufen

Die Kristalle in den durch diesen Temperprozess hergestellten Glaskeramiken sind kleiner als die in den durch den einstufigen Temperprozess hergestellten Glaskeramiken. Unter Verwendung der Scherrer-Gleichung kann aus den Röntgenuntersuchungen der Durchmesser der Kristalle berechnet werden. Er liegt unter 100 nm. Trotzdem sind die erhaltenen Glaskeramiken nicht transparent, weil die Kristalle Ketten im µm-Bereich bilden und eine hohe Brechzahl besitzen. Außerdem zeigt die REM-Aufnahme in Abb. 4.34, dass in der Glaskeramik ohne ZrO₂-Zusatz als Keimbildner große Kristalle von der Oberfläche ins Volumen wachsen.

Einfluss von ZrO_2 als Keimbildner auf die Kristallisation

Die DTA-Untersuchungen zeigen, dass mit Zusatz von ZrO_2 in der Zusammensetzung der exotherme Kristallisationspeak ansteigt. Der ZrO_2 -Zusatz wird bei thermischer Behandlung ausgeschieden [2]. Damit kristallisiert das Glas mit ZrO_2 -Zusatz stärker als das Glas ohne ZrO_2 und schon bei niedriger Temperatur. Je höher der ZrO_2 -Zusatz ist, desto stärker kristallisieren die Proben.

Außerdem zeigen sich unterschiedliche Kristallphasen in den Glaskeramiken mit und ohne ZrO_2 .

Bei der Glaskeramik mit ZrO_2 gibt es Reflexe von Zinksilicat mit der JCPDS-Nummer 19-1479 und Reflexe von Gahnit und Zirkonoxid (Kapitel 4.4).

Bei der Glaskeramik ohne ZrO_2 gibt es Reflexe von Zinksilicat mit anderer Struktur (JCPDS 24-1466) und Reflexe von Willemit und Gahnit.

Außerdem verbessert ZrO_2 die Kristallisation im Volumen. Die Kristalle sind bei der Glaskeramik ohne Zirkonoxid von der Oberfläche ins Volumen und bei der Glaskeramik mit Zirkonoxid im Volumen gewachsen (Kapitel 4.5).

ZrO_2 hat also die Kristallisation unterstützt:

- tiefere Kristallisationstemperatur oder kürzere Temper-Zeit
- Verbesserung des Kristallisation im Volumen

4.6.2.2 Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz

Änderung der Fluoreszenz von Sm^{3+} in den getemperten Glasproben in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur

Die Ergebnisse der Fluoreszenzuntersuchungen wurden in folgenden Diagrammen zusammengefasst. In Abbildung 4.66 sieht man die Änderung der Fluoreszenzintensität bei 600 nm (Anregung 402 nm) in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur. Hierfür wurden die ZAS5B-Proben ausgewählt.

Die Proben wurden in zwei Stufen getempert: Zuerst bei 750°C für 10h um Keime zu bilden, dann im Kristallwachstumsbereich bei höheren Temperaturen. In der zweiten Stufe wurde die Temperatur variiert.

Die dünne violette Kurve zeigt die Fluoreszenzintensität der Proben mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$: Die Änderung der Fluoreszenzintensität ist groß, nach Temperung bei 850°C ist sie ungefähr 8 mal größer als die Fluoreszenzintensität des Grundglases. Nach Temperung bei 950°C nimmt die Fluoreszenz wieder ab, trotzdem ist sie noch größer als die des Grundglases.

Die dicke violette Kurve zeigt die Fluoreszenzintensität der Proben mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$: Die Fluoreszenzintensität der Glaskeramik nach Temperung bei 850°C ist wieder am größten. Nach Temperung bei 950°C nimmt die Fluoreszenzintensität wieder ab und ist nun sogar kleiner als die des Grundglases.

Die blaue Kurve zeigt die Fluoreszenzintensität der Proben mit Zusatz von 3 Mol% ZrO_2 als Keimbildner. Die höchste Fluoreszenzintensität wird schon nach Temperung bei 825°C erreicht und ist ungefähr 8 mal größer als die des Grundglases.

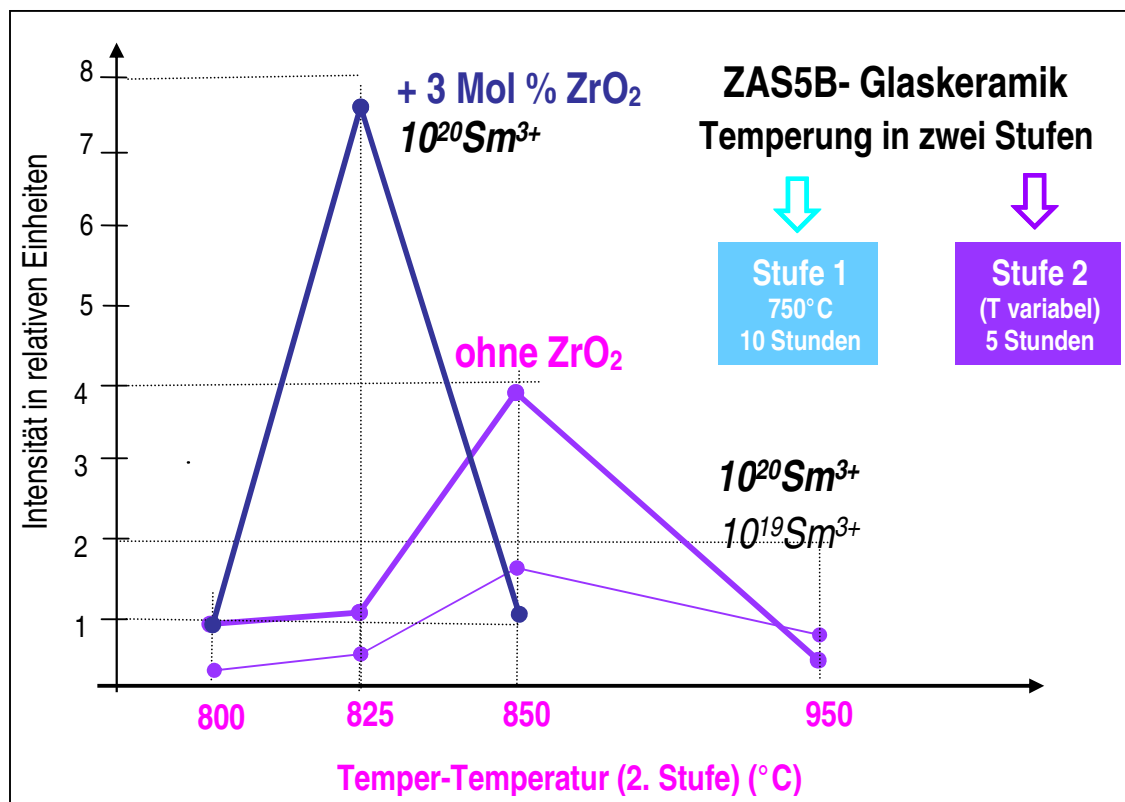


Abb. 4.66: Änderung der maximalen Fluoreszenzintensität des Sm^{3+} -Peaks bei 600 nm in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration, Temper-Temperatur und ZrO_2 -Zusatz.

Änderung der Fluoreszenz von Sm^{3+} in den getemperten Glasproben in Abhängigkeit von der Temper-Zeit (und von der Temper-Temperatur)

Der Kristallisationsgrad in diesen Glaskeramiken hängt nicht nur von der Änderung der Temper-Temperatur ab sondern auch von der Temper-Zeit.

Die rote Kurve in Abbildung 4.67 zeigt die Fluoreszenzintensität der ZAS5B-Glaskeramik mit 2 Mol% ZrO_2 in Abhängigkeit von der Temper-Zeit in der zweiten Stufe. Die Temperung erfolgte bei 750°C für 10h in der ersten Stufe und bei 825°C für 5, 7, 10 und 20h in der zweiten Stufe.

Die größte Fluoreszenzintensität wurde bei dieser Probe nach Temperung für 10h gefunden.

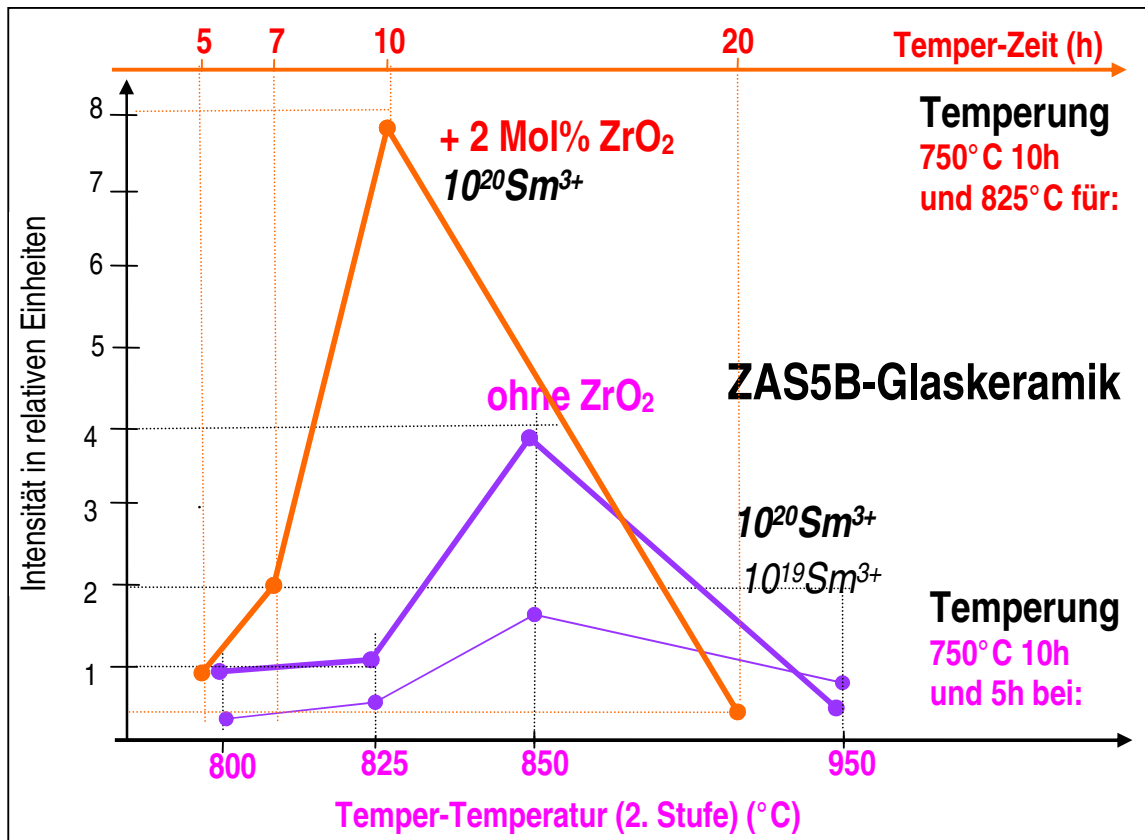


Abb. 4.67: Änderung der maximalen Fluoreszenzintensität des Sm^{3+} -Peaks bei 600 nm in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration, Temper-Temperatur, ZrO_2 -Zusatz und Temper-Zeit.

Warum steigt die Fluoreszenzintensität von Sm^{3+} in den Proben durch das Tempern?

Glaskeramiken des untersuchten Glassystems wurden bereits von vielen Autoren beschrieben /1-3, 20-24/. Dabei wurden vor allem physikalische und chemische Eigenschaften untersucht. Allerdings gibt es bisher kaum Untersuchungen zum Fluoreszenzverhalten, insbesondere nicht beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik.

In Gläsern ist die Absorption und Fluoreszenz der Seltenerdionen abhängig von der lokalen Umgebung /6-19/. Das heißt, dass sie von Koordinationzahl, Zusammensetzung und der Struktur des Glases beeinflusst werden. Allerdings sind diese Einflüsse auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} in den untersuchten Gläsern nicht groß. Die Fluoreszenzintensität der Gläser ZAS1, ZAS4, ZAS5, ZAS6 und ZAS5(A, B und C) unterscheiden sich kaum.

Aber durch die Temperung entstehen in den Proben Kristalle, wodurch sich das Absorptions-, Streu- und Fluoreszenzverhalten des ganzen Materials in komplexer Weise ändert (Abb. 4.68). Ist die Kristallisation der Proben schwach, wird das Anregungslicht an kleinen Kristallen gestreut (Abb. 4.68). Dadurch verlängert sich der Weg des Anregungslichtes und mehr Sm^{3+} -Ionen können angeregt werden. Die gesamte Fluoreszenz steigt. Ist die Kristallisation in der Probe aber zu stark, kann das Anregungslicht nicht mehr in die Probe eindringen und die Anzahl der anregbaren Sm^{3+} -Ionen sinkt rapide.

Die zweite Ursache könnte eine lokale Erhöhung der Sm^{3+} -Konzentration in der Restglasphase sein, da die Sm^{3+} -Ionen nicht in die Kristallphase eingebaut werden (Abschnitt 4.3.2.2.2). Wird die lokale Sm^{3+} -Konzentration jedoch zu hoch, überwiegen Quencheffekte und die Gesamtfluoreszenz sinkt wieder ab.

Die Zusammensetzungsänderung der Restglasphase durch die Temperung kann als Ursache für die Fluoreszenzänderungen ausgeschlossen werden, da sich diese kaum von der Zusammensetzung des ursprünglichen Glases unterscheidet (siehe Tabelle 4.6).

Außerdem muss man in Betracht ziehen, dass die Wellenlänge der Sm^{3+} -Fluoreszenz größer ist als die des Anregungslichtes. Somit wird das Fluoreszenzlicht schwächer an den Kristallen gestreut. Dies wird in manchen Proben durch eine relative Verstärkung des langwelligen Emissionspeaks deutlich (Kapitel 4.2).

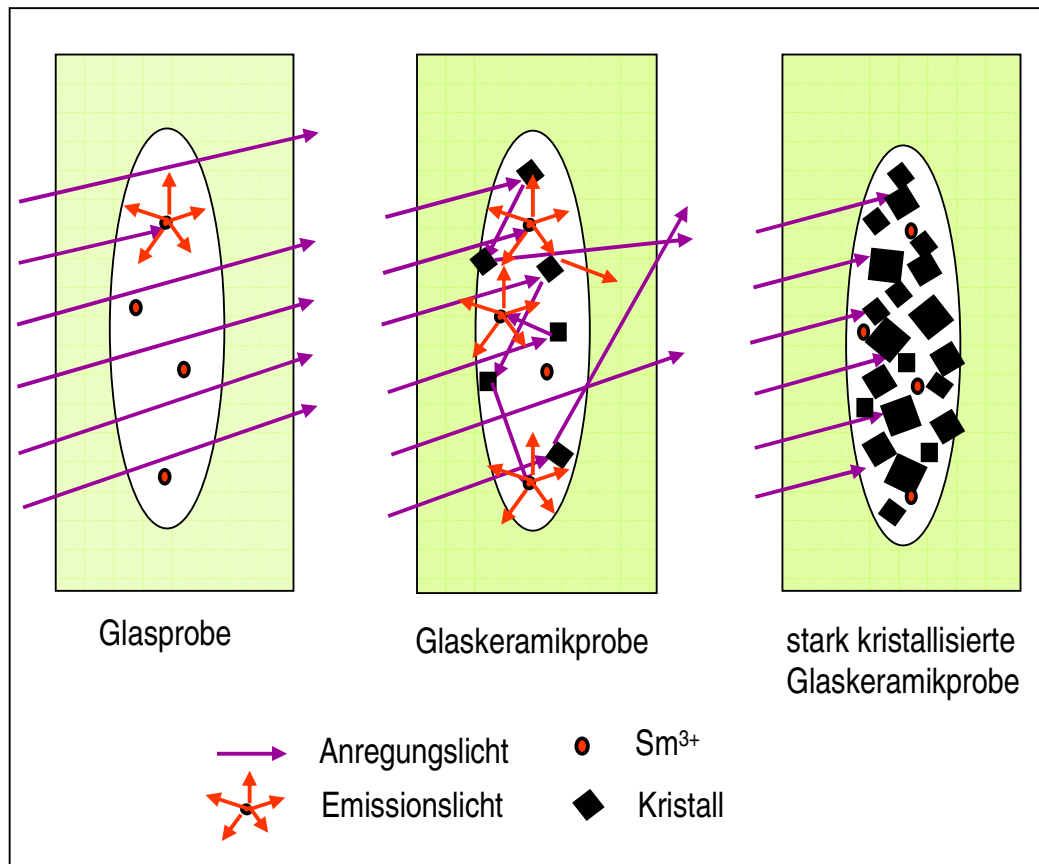


Abb. 4.68: Strahlengang in einer Glas- und einer Glaskeramikprobe (schematisch).

Die Fluoreszenzanregung in der opaleszenten Glaskeramik ist effektiver.

Die Fluoreszenzintensität der Gläser und schwach kristallisierten Glaskeramiken hängt von der Probendicke ab. Die Fluoreszenzintensität der stark kristallisierten Glaskeramikproben aber ist unabhängig von der Dicke. Aufgrund der starken Kristallisation und der damit stark abnehmenden Eindringtiefe des Anregungslichtes werden nur die Sm^{3+} -Ionen an der Probenoberfläche angeregt (Untersuchungen von 1mm- bis 10mm-Proben).

5. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Gläser und Glaskeramiken im System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}^{3+}$ zu untersuchen. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Änderung des Fluoreszenzverhaltens von Sm^{3+} im visuellen Spektralbereich beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik.

Das Kristallisationsverhalten der $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Grundgläser, der Einfluss des Keimbildnerzusatzes ZrO_2 auf die Kristallisation und die damit verbundenen Fluoreszenzänderungen von Sm^{3+} wurden systematisch untersucht.

Es gelang, Grundkenntnisse über die Einflüsse der Kristallisation in den Gläsern auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} im $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System zu gewinnen, die stärkere Fluoreszenz bei den Glaskeramiken aufzuklären und Glaskeramiken mit größerer Fluoreszenzintensität zu entwickeln.

Die konkreten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser der Zusammensetzung 35-50 ZnO , 10-15 Al_2O_3 , 40-55 SiO_2 (Mol%) haben einen hohen T_g von ca. 700°C , einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. 4 ppm/K, eine gute Säurebeständigkeit (Klasse 1) und eine relativ günstige Schmelztemperatur bei maximal 1550°C .

Die Gläser mit Sm^{3+} -Dotierung zeigen eine starke orange-rote Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 550 nm bis 650 nm bei einer Anregungswellenlänge von 402 nm.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_e hängt von der Sm^{3+} -Konzentration im Glas ab. In Gläsern mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ liegt τ_e bei circa 2,2 ms und bei einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ bei circa 1,8 ms.

2. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser neigen z. T. stark zu Phasentrennung. Es bilden sich zwei Phasen aus, eine Tröpfchen- und eine Matrixphase. Durch Elektronenstrahlmikrospektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Tröpfchenphase SiO_2 - und die Matrixphase ZnO - und Al_2O_3 -reich sind. Die Größe der tröpfchenförmigen Entmischung sinkt mit steigendem ZnO - und Al_2O_3 -Gehalt in der Zusammensetzung.

Die Gläser mit einem SiO_2 -Gehalt von 40 bis 50 Mol% entmischen kaum.

Bei langsamer Abkühlung der Schmelze, im gegossenen Blockglas, mit ZnO -Gehalten ab 50 Mol% (bei konstantem Al_2O_3 -Gehalt von 10 Mol%) kristallisiert teilweise Willemite.

Auf der Oberfläche des gegossenen Blockglases mit einem Al_2O_3 -Gehalt ab 15 Mol% (bei konstantem SiO_2 -Gehalt von 45 Mol%) kristallisiert teilweise Gahnit.

3. Die Sm^{3+} -Ionen reichern sich bei der Entmischung in der ZnO - und Al_2O_3 -reichen Matrixphase an. Die Ausscheidung von SiO_2 -Tröpfchen (vor allem in ZAS1) führt zu einer größeren Fluoreszenzintensität der Sm^{3+} -dotierten Proben bei konstanter Dotierungskonzentration.

Die Gläser mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ haben eine größere Fluoreszenzintensität als die Gläser mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Die Form aller Fluoreszenzbanden unterscheidet sich bei diesen Gläsern nicht.

Die Änderung des Al_2O_3 -Gehaltes in der Zusammensetzung (bei konstantem SiO_2 -Gehalt von 45 Mol%) und der Zusatz von ZrO_2 haben kaum Einfluss auf die Fluoreszenzintensität der Gläser.

Die Fluoreszenz von Zn^{2+} und Zr^{4+} hat kaum Einfluss auf die zu untersuchende Fluoreszenz von Sm^{3+} im Glas, da für diese Untersuchungen die Anregungswellenlänge bei 402 nm liegt, wo Zn^{2+} und Zr^{4+} nicht angeregt wird.

4. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser kristallisieren sehr stark durch Temperung.

Bei den getemperten Gläsern ohne ZrO_2 -Zusatz als Keimbildner kristallisiert Willemit ab ungefähr 850°C , bei höheren Temperaturen (ab ungefähr 1000°C) kristallisieren zusätzlich Gahnit und Hoch-Quarz-Mischkristalle (einstufige Temperung), bei tieferen Temperaturen von 825°C bis 850°C kristallisieren Willemit, Gahnit und Zinksilicat (zweistufige Temperung). Bei den nicht zu stark kristallisierenden Proben findet vor allem Oberflächenkristallisation statt.

Bei den Glaskeramiken mit ZrO_2 -Zusatz als Keimbildner zeigt sich bei gleicher Temperung eine stärkere Kristallisation als die bei den Gläsern ohne ZrO_2 -Zusatz. Ab ungefähr 800°C bis 850°C kristallisieren Willemit, ZrO_2 , Gahnit und Zinksilicat mit anderer Struktur als im Glas ohne Zirkon (JCPDS-Nummer 19-1479). Die Kristallisation mit Unterstützung von ZrO_2 als Keimbildner geschieht im ganzen Volumen, dennoch ist die Verteilung der kleinen Kristalle nicht regelmäßig, d. h. die Herstellung von transparenten Glaskeramiken ist noch nicht gelungen.

In den Glaskeramiken verbleiben die Sm^{3+} -Ionen in der Glasphase. In den verschiedenen Kristallphasen konnte kein Sm^{3+} nachgewiesen werden.

5. Die Änderungen der Fluoreszenzintensität von Sm^{3+} beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik im System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wurden untersucht. Der Einfluss der Kristallisation auf die Fluoreszenz von Sm^{3+} wurde erklärt.

Bei den getemperten Gläsern mit ZrO_2 -Zusatz als Keimbildner zeigt sich Kristallisation im Volumen. Die kleinen Kristalle bilden dabei diskontinuierliche Ketten (von 100 nm bis 2 μm).

Die Fluoreszenzintensität von Sm^{3+} in der Glaskeramik mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ steigt durch Temperung sehr stark an und ist ungefähr 8 mal größer als die bei dem gleich dotierten Grundglas.

Bei den getemperten Gläsern ohne ZrO_2 -Zusatz erscheint die Kristallisation vor allem an der Oberfläche. Die Kristalle bilden diskontinuierliche Ketten (bis 5 μm).

Die Fluoreszenzintensität von Sm^{3+} in der Glaskeramik mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ steigt durch Temperung sehr stark an, und ist ungefähr 8 mal größer als die beim gleich dotierten Grundglas. Die Fluoreszenzintensität von Sm^{3+} in der Glaskeramik mit einer Dotierung von $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ steigt durch Temperung ebenfalls stark, aber ist nur ungefähr 4 mal größer als die beim gleich dotierten Grundglas.

Bei stark kristallisierenden Glasproben mit großen Kristallen (bis 4 μm) zeigt sich:

Die größte Fluoreszenzsteigerung wird bei einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ erreicht. Ist die Kristallisation aber zu stark, sinkt die Fluoreszenzintensität in allen Proben wieder.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_e ändert sich beim Übergang von Glas zur Glaskeramik kaum. τ_e in der Glaskeramik liegt zwischen 2 ms und 1,5 ms und hängt von der Sm^{3+} -Konzentration im Grundglas ab.

Das Fluoreszenzverhalten der Sm^{3+} -Ionen in $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläsern und Glaskeramiken kann durch gezielte Mikrophasentrennung und gesteuerte Kristallisation in starken Maße beeinflusst werden. Im optimalen Bereich wird eine Erhöhung der orange-roten Fluoreszenzintensität auf das Achtfache erreicht.

6. Literatur

- /1/ W. Vogel: *Glaschemie*, Springer-Verlag (1992)
- /2/ Nguyen Anh Dung: *Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung von Glaskeramiken mit minimalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten*, Dissertation B Friedrich-Schiller-Universität Jena (1987)
- /3/ An-Cheng Shiou: *High Strength Glass-Ceramics Derived from MgO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ with Addition of Titanium Dioxide and Zirconium Dioxide*, Dissertation A Friedrich-Schiller-Universität Jena (1995)
- /4/ W. Höland: *Glaskeramik*, UTB Chemie · Materialwissenschaften Werkstoffkunde (2006)
- /5/ D. Tauch, C. Rüssel: *Glass-ceramics with zero thermal expansion in the system BaO/Al₂O₃/B₂O₃*, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2294-2298
- /6/ A. Herrmann, D. Ehrt: *Hightech-Gläser für die Photonik*, Laser+Photonik (Mai 2005) 12-14
- /7/ G. Blasse, B. C. Grabmaier: *Luminescent materials*, Springer-Verlag (1994)
- /8/ K. Hirao, T. Mitsuyu, J. Si, J. Qiu: *Active glass for photonic devices*, Springer-Verlag (2000)
- /9/ D. Möncke, D. Ehrt: *Photoinduced redox-reactions and transmission changes in glasses doped with 4d- and 5d-ions*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2631-2636
- /10/ D. Ehrt: *Photoluminescence in the UV-VIS region of polyvalent ions in glasses*, J. Non-Cryst. Solids 348 (2004) 22-29
- /11/ D. Möncke, D. Ehrt: *Photoionization of As, Sb, Sn, and Pb in metaphosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids 345-346 (2004) 319-322
- /12/ D. Ehrt, P. Ebeling, U. Natura: *UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids 263-264 (2000) 240-250
- /13/ H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini: *Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids 240 (1998) 66-78
- /14/ W. Seeber, E. A. Downing, L. Hesselink, M. M. Fejer, D. Ehrt: *Pr³⁺-doped fluoride glasses*, J. Non-Cryst. Solids 189 (1995) 218-226
- /15/ H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt: *Spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in phosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids 183 (1995) 191-200
- /16/ D. Ehrt, M. Carl, T. Kittel, M. Müller, W. Seeber: *High-performance glass for the deep ultraviolet range*, J. Non-Cryst. Solids 177 (1994) 405-419
- /17/ U. Bärenwald, M. Dubiel, W. Matz, D. Ehrt: *Structural models of the fluoroaluminate*

- glass system $Ba(PO_3)_2$ --- CaF_2 --- AlF_3 , J. Non-Cryst. Solids 130 (1991) 171-181
- /18/ D. Ehrt, W. Seeber: *Glass for high performance optics and laser technology*, J. Non-Cryst. Solids 129 (1991) 19-30
- /19/ D. Ehrt, A. Herrmann: *Photoluminescence Behavior of Active Ions in Different Glasses*, XX.JCG, Kyoto 2004
- /20/ M. G. Ferreira da Silva: *Study of the Structural insertion of Al^{3+} in the Al_2O_3 - SiO_2 and Nd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass systems*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 807-820
- /21/ B. Eftekhari Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh: *Synthesis of glass-ceramic glazes in the ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 system*, J. European Ceramic Society 27 (2007) 2311-2315
- /22/ Seongwoo Yoo, Un-Chul Paek, Won-Taek Han: *Development of a glass optical fiber containing ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics doped with Co^{2+} and its optical absorption characteristics*, J. Non-Cryst. Solids 315 (2003) 180-186
- /23/ E. Tkalcic, S. Kurajica, H. Ivankovic: *Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics*, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 149-157
- /24/ Takenobu Suzuki, Kayo Horibuchi, Yasutake Ohishi: *Structural and optical properties of ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 system glass-ceramics containing Ni^{2+} -doped nanocrystals*, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2304-2309
- /25/ A. Patra, G. A. Baker, S. N. Baker: *Effects of dopant concentration and annealing temperature on the phosphorescence from Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} nanocrystals*, Journal of Luminescence 111 (2005) 105-111
- /26/ G. Tammann: *Kristallisieren und Schmelzen*, Barth (1903)
- /27/ G. Tammann: *Aggregatzustände, 2. Auflage*, Voss (1923)
- /28/ G. Tammann: *Der Glaszustand*, Voss (1933)
- /29/ D. Turnbull, B. Vonnegut: *Ind. Engng. Chem* 44 (1952) 1292-1298
- /30/ E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mcmurdie: *Phase diagrams for ceramists*, The American ceramic society (1964)
- /31/ K. Hurlbut: *Manual of mineralogy*, Wiley-VCH-Verlag (1993)
- /32/ accelrys[®]: *Materials Studio version 4*
- /33/ M. J. Weber: *Handbook of Optical Materials*, CRC Press (2003)
- /34/ W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak: *Electronic Energy levels in Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+}* , Journal of chemical physics 49 (1968) 4424-4442
- /35/ Hongpeng You, Tomokatzu Hayakawa, Masayuki Nogami: *Optical properties and*

- valence change of samarium ions in a sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass by femtosecond laser irradiation, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2778-2782
- /36/ Katalog JENA^{er} GLAS: *Optisches farbloses Glas*
- /37/ E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, H. Jain and C. H. Hsieh: *Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass*, *J. Non-Cryst. Solids* 171 (1994) 31-45
- /38/ M. Handke, W. Mozgawa, W. Nocun: *Specific features of the IR spectra of silicate glasses*, *J. Molecular Structure* 325 (1994) 129-136
- /39/ K. El-Egili: *Infrared studies of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses*, *Physica B* 325 (2003) 340-348
- /40/ B. Henderson, G. F. Imbusch: *Optical spectroscopy of Inorganic solids*, Oxford science publications (1989)
- /41/ E. I. Solomon, A. B. P. Lever: *Inorganic electronic structure and spectroscopy, Volume I*, Wiley-VCH-Verlag (1999)
- /42/ Koji Fujita, Shunsuke murai, Kazuki Nakanishi, Kazuyuki Hirao: *Formation of photonic structures in Sm^{2+} -doped alumino silicate glasses through phase separation*, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2496-2500.
- /43/ F. Gervais, A. Blin, D. Massiot, J.P Coutures: *Infraed reflectivity spectroscopy of silicate glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1987) 384-401
- /44/ P. F. McMillan, A. Grzechnik, H. Chotalla: *Structural characterization of $\text{SiO}_2\text{-CsAlO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-RbAlO}_2$ glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 239-248
- /45/ S. K. Sharma, J. A. Philpotts, D. W. Matson: *Ringdistributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses- a Raman spectroscopic study*, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 403-410
- /46/ S. A. Brawer, W. B. White: *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* 23 (1977) 261-278
- /47/ M. Okumo, N. Zotov, M. Schmücker, H. Schneider: *Structure of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies*, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1032-1038
- /48/ Katalog Schott-Glas: *Optisches Glas*, Nr. 3111 d IX/80
- /49/ R. Keding: *Experimentelle Beschreibung und systematische Analyse von Keimbildungsphänomenen und Kristallwachstum in Schmelzen*, Habilitationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2006)

- /50/ R. Keding: *Elektrolytisch induzierte Keimbildung in Schmelzen dargestellt anhand der gerichteten Kristallisation von Fresnoit*, Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1997)
- /51/ W. Schmidt: *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH-Verlag (2000)
- /52/ D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer: *Photochemie*, Wiley-VCH-Verlag (1998)
- /53/ A. Sharma, S. G. Schulman: *Fluorescence spectroscopy*, Spriger-Verlag (1999)
- /54/ B. G. Aitken, M.J. Dejneka, M. L. Powley: *Tm-doped alkaline earth aluminate for optical amplification at 1460nm*, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 115-119
- /55/ Y. C. Ratnakaram, D. Thirupathi Naidu, R. P. S. Chakradhar: *Spectral studies of Sm^{3+} and Dy^{3+} doped lithium cesium mixed alkali borate glasses*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3914-3922
- /56/ D. Ehrt: *Grundlagenuntersuchungen für die Entwicklung von Fluoro-Phosphat- und Fluoroaluminatgläsern mit positiver anomaler relativer Teildispersion*, Dissertation B Friedrich-Schiller-Universität Jena (1984)
- /57/ S. Fibikar: *Redoxverhalten und Fluoreszenz von $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ in Fluorid-Phosphat- und Phosphatgläsern*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2006)
- /58/ L. Petit, T. Cardinal, J. J. Videau, Y. Guyot, G. Boulon, M. Couzi, T. Buffeteau: *Erbium luminescence properties of niobium-rich oxide glasses*, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2076-2084
- /59/ Jeong Oh Kwon, Sang Il Seok and Dongwoon Jung: *Annealing effect on photoluminescence properties of Er doped Al_2O_3 - SiO_2 sol-gel films*, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2841-2845
- /60/ M. Ledig: *Dissertation A*, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1989)

7. Danksagung

Besonderer Dank gebührt Frau Doz. Dr. D. Ehrh. für die interessante Themenstellung und die jederzeit hervorragende fachliche Betreuung.

Herrn Prof. Rüssel danke ich für das bereitwillige Einverständnis, das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen, sowie für die anregenden Diskussionsbeiträge während der Oberseminare.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. A. Herrmann, Dr. R. Keding, Dr. W. Wintzer und Frau R. Atzrodt bedanken, deren Unterstützung bei der Auswertung von Daten, der experimentellen Arbeit und der Diskussion der Ergebnisse wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Allen Kolleginnen und Kollegen der Glaschemie bin ich für die Durchführung umfangreicher messmethodische-analytischer und technischer Arbeiten sowie fachlicher Diskussionen zu Dank verpflichtet. Unter anderen möchte ich hier besondere Herrn Dr. G. Völksch, Frau G. Möller, Frau S. Ebbinghaus, Frau B. Hartmann nennen.

Ich danke dem Otto-Schott-Institut für alle Unterstützung der Promotionsarbeit und der vietnamesischen Regierung für mein Stipendium.

8. Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Jena, 22.06.2007

Vu Hoang Tung

9. Lebenslauf

Geboren: 21/02/1971 Duytien, Hanam, Vietnam

Schule: 1978 bis 1985 Grundschule, Duytien, Hanam, Vietnam

1985 bis 1988 Oberschule, Duytien, Hanam, Vietnam

Universität: 1988 bis 1993 Studium Chemie TU Hanoi

5/1993 Diplom Silicatechnik TU Hanoi
Thema: Gläser und Glaskeramiken des bioaktiven
Glassystems
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

1999 bis 2001 Aufbaustudium TU Hanoi

12/2001 Master Silicatechnik TU Hanoi
Thema: Gläser und maschinenbearbeitbare Glaskeramiken des
Glassystems $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{F}$

1993 bis 2004 Mitarbeiter TU Hanoi

seit 6/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter Otto-Schott-Institut Jena

Jena, 22.06.2007

Vu Hoang Tung